

EMULSION POUR VEHICULER UNE MATIERE ACTIVE HYDROPHOBE VERS UN SUBSTRAT EN MILIEU AQUEUX

5 La présente invention a pour objet une émulsion (E), sous forme d'une émulsion multiple (Em) dont l'émulsion interne inverse comprend une matière active hydrophobe, ou sous forme solide (Es) hydrodispersable en une émulsion multiple de type eau dans huile dans eau (Em). Cette émulsion peut être mise en œuvre pour véhiculer ladite matière active hydrophobe vers un
10 substrat en milieu aqueux. Elle peut notamment être utilisée dans une composition détergente ou rinçante ou comme composition détergente ou rinçante pour le lavage ou le rinçage des articles en fibres textiles, dans le but de véhiculer et favoriser le dépôt d'une matière active hydrophobe comme un parfum, un agent de soin hydrophobe ..., sur un article textilé, en coton
15 notamment.

Il a été proposé de mettre en œuvre une émulsion multiple de type eau dans huile dans eau (W/O/W) pour véhiculer des matières actives hydrophiles.

Ainsi, EP-930 933-A- revendique un procédé pour libérer de manière contrôlée un principe actif contenu dans une émulsion multiple de type eau dans huile dans eau caractérisé en ce que:

- ladite émulsion multiple comprend une émulsion inverse Ei avec une phase aqueuse A1 qui contient au moins un principe actif hydrophile; ladite émulsion Ei étant dispersée sous forme de gouttelettes d'émulsion directe Ed, dans une phase continue aqueuse A2, avec les deux émulsions Ed et Ei stabilisées par au moins un agent de surface, présent au niveau de leurs phases continues respectives et en ce que
- ladite émulsion multiple est mise en présence d'une quantité suffisante d'un agent, de manière à la transformer en une émulsion directe et à induire la libération du principe actif, contenu dans la phase aqueuse A1 de l'émulsion Ei, dans la phase aqueuse A2.

L'agent de surface présent dans la phase continue aqueuse A2 de l'émulsion Ed est de préférence choisi parmi les lécithines hydrosolubles, esters de sucre, esters d'acides gras, alkylamides polyoxyéthylénés, triglycérides sulfates, alkyles sulfates, alkyles éther sulfates, alkyles sulfonates, sels d'alkylamines, amines grasses, lipoamino-acides, alkylbétaines, alkylpolyglycol éthers, copolymères d'oxydes d'alkylènes, polyesters modifiés, tensioactifs polymériques silicones.

L'agent de surface présent dans la phase continue de l'émulsion Ei est de préférence choisi parmi les lécithines liposolubles, les esters de sorbitanne et d'acides gras, polyalkylènes dipolyhydroxystéarates, acides gras, monoglycérides, esters de polyglycérol, polyricinoléate de polyglycérol, esters d'acide lactique et tartrique..

5 La phase continue de l'émulsion Ei est une phase huileuse composée d'au moins une huile choisie parmi les huiles minérales, végétales ou animales.

L'émulsion directe Ed, comprend de préférence en volume de 50 à 99 % d'une phase continue aqueuse A2 pour i à 50 % d'émulsion inverse Ei

10 L'émulsion inverse Ei est de préférence composée en volume de 50 à 99 % d'une phase continue pour 1 à 50 % de phase aqueuse A1.

Il est également connu de préparer des granulés obtenus par séchage d'une émulsion multiple de type eau dans huile dans eau (W/O/W) dont la phase aqueuse interne comprend une matière active hydrophile.

15 Ainsi WO 02/32563 revendique des granulés susceptibles d'être obtenus par séchage d'une émulsion inverse, dispersée dans une phase aqueuse externe,

(a) l'émulsion inverse comprenant une phase aqueuse interne, comprenant au moins une matière active hydrophile, dispersée dans une phase huileuse 20 interne, ladite phase huileuse interne comprenant au moins un tensioactif non ionique ou cationique et/ou au moins polymère amphiphile non ionique ou cationique,

(b) la phase aqueuse externe comprenant :

- au moins un tensioactif polyoxyalkyléné non ionique et/ou au moins 25 un polymère amphiphile polyoxyalkyléné non ionique,
- et au moins un composé hydrosoluble ou hydrodispersable choisi parmi (i) les polymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère acide carboxylique, et d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé, et/ou d'au moins un ester polyoxyalkyléné 30 d'acide carboxylique éthyléniquement insaturé ; (ii) les polymères issus de la polymérisation d'au moins un monomère acide carboxylique et comprenant éventuellement au moins un greffon hydrophobe ; (iii) les polypeptides d'origine naturelle ou synthétique, comportant éventuellement au moins un greffon hydrophobe ; (iv) les 35 polysaccharides fortement dépolymérisés comportant éventuellement au moins un greffon hydrophobe.

Ces granulés sont redispersables en milieu aqueux en une émulsion multiple.

Le but de l'invention est une émulsion sous la forme d'une émulsion multiple ou sous une forme sèche redispersable en une émulsion multiple, dont la phase huile est constituée par ou comprend une matière active hydrophobe, émulsion qui, après mise en œuvre dans un milieu aqueux soit 5 susceptible de véhiculer ladite matière active hydrophobe vers un substrat présent dans ou en contact avec ledit milieu aqueux.

Un premier objet de l'invention consiste en une émulsion (E) comprenant une phase hydrophobe liquide ou fusible (O) contenant et/ou constituée d'au moins une matière active hydrophobe (A), ladite émulsion (E) se présentant :

- 10 • sous la forme d'une émulsion multiple (Em) comprenant :
 - une émulsion inverse interne (Ei) comprenant ladite phase hydrophobe liquide ou fusible (O) continue, une phase dispersée aqueuse (Wi) et, à l'interface des deux phases, au moins un agent stabilisant hydrosoluble ou hydrodispersable (Di)
 - une phase externe (We) aqueuse ou miscible à l'eau, dans laquelle est dispersée l'émulsion interne (Ei), à l'aide d'au moins un agent dispersant et/ou stabilisant (De)
- 15 • ou sous forme solide (Es), hydrodispersable en une émulsion multiple (Em) dans laquelle la phase externe (We) est aqueuse, comprenant
 - l'émulsion inverse (Ei) dispersée dans une matrice (M) solide hydrosoluble ou hydrodispersable
 - et l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) situé à l'interface de l'émulsion inverse (Ei) et de la matrice (M) et éventuellement dispersé dans la matrice (M)
- 20

ladite émulsion étant caractérisée en ce que l'agent stabilisant (Di) à l'interface des deux phases de l'émulsion inverse interne (Ei) est en un matériau choisi parmi les polysaccharides (PSA) hydrosolubles ou hydrodispersables :

- 25 - dont le degré moyen de polymérisation (DP) est d'au moins 1,5 de préférence d'au moins 20, tout particulièrement d'au moins 100
- dont la viscosité Brookfield à 25°C en solution à 1% en masse dans l'eau est inférieure à 20 000 mPa.s., de préférence inférieure à 5000 mPa.s., tout particulièrement allant de 1 à 4500 mPa.s.,

lesdits polysaccharides (PSA) étant en outre exempts de groupes substituants polyorganosiloxanes lipophiles.

Emulsion inverse (Ei)

Selon l'invention, la phase hydrophobe (O) contient et/ou est constituée d'au moins une matière active hydrophobe (A).

La phase hydrophobe (O) et/ou la matière active (A) sont en au moins un matériau organique ou organosilicique ou en un mélange d'au moins un matériau organique et d'au moins un matériau organosilicique, liquide ou fusible insoluble dans une phase aqueuse.

5 Lorsque la matière active (A) est contenue dans la phase hydrophobe (O), elle peut en outre être en au moins un matériau inorganique solide ou liquide insoluble dans une phase aqueuse ou en un mélange d'au moins un matériau inorganique et d'au moins un matériau organique et/ou d'au moins un matériau organosilicique.

10 Selon l'invention, le matériau constituant de la phase hydrophobe (O) ou de la matière active (A) est considérée comme insoluble lorsque moins de 15%, de préférence moins de 10% de son poids, est soluble dans la phase aqueuse interne (Wi) et la phase externe (We) si cette dernière est présente, et ce dans une gamme de température comprise entre 20°C et la température de 15 préparation de l'émulsion inverse (Ei) et de l'émulsion multiple (Em) ou de l'émulsion sous une forme solide (Es).

Ladite phase hydrophobe (O) a de préférence un point de fusion inférieur ou égal à 100°C, plus particulièrement inférieur ou égal à 80°C.

20 Ledit matériau constituant de la phase hydrophobe (O), peut être en un matériau organosilicique (O1).

Il s'agit en particulier d'une huile, d'une cire ou d'une résine en un polyorganosiloxane linéaire, cyclique, ramifié ou réticulé.

25 Ledit polyorganosiloxane présente de préférence une viscosité dynamique mesurée à 25°C et au taux de cisaillement de 0,01Hz pour une contrainte de 1500 Pa (effectuées sur un Carrimed ® de type CSL2-500) comprise entre 10^4 et 10^9 cP.

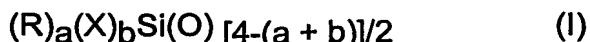
Il peut s'agir notamment :

- d'un polyorganosiloxane non-ionique
- d'un polyorganosiloxane présentant au moins une fonction cationique ou potentiellement cationique
- d'un polyorganosiloxane présentant au moins une fonction anionique ou potentiellement anionique
- d'un polyorganosiloxane amphotère présentant au moins une fonction cationique ou potentiellement cationique et au moins une fonction anionique ou potentiellement anionique

35 De préférence, il s'agit d'un polyorganosiloxane non-ionique ou aminé.

A titre d'exemples de polyorganosiloxanes, on peut mentionner :

➤ les polyorganosiloxanes linéaires, cycliques ou réticulés formés de motifs organosiloxanes non-ioniques de formule générale

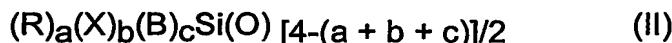


formule dans laquelle

- 5 • les symboles R sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarboné alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, aryle, phényle notamment ;
- les symboles X sont identiques ou différents et représentent un groupement hydroxyle, un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, une fonction OCOR', où R' représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 atome de carbone ;
- a est égal à 0, 1, 2 ou 3
- b est égal à 0, 1, 2 ou 3
- a+b est égal à 0, 1, 2 ou 3

15 D'une manière préférentielle, ledit polyorganosiloxane est au moins substantiellement linéaire, et tout préférentiellement linéaire. A titre d'exemple, on peut citer notamment les huiles $\alpha-\omega$ bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes, les huiles $\alpha-\omega$ bis (triméthyl) polydiméthylsiloxanes, polydiméthylsiloxanes cycliques, les polyméthylphénylsiloxanes.

20 ➤ les polyorganosiloxanes linéaires, cycliques ou réticulés comprenant, par mole, au moins un motif organosiloxane ionique ou non-ionique de formule générale



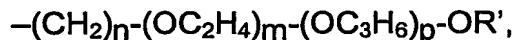
formule dans laquelle

- 25 • les symboles R sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarboné monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, aryle, phényle notamment ;
- les symboles X sont identiques ou différents et représentent un groupement hydroxyle, un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, une fonction OCOR', où R' représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 atome de carbone ;
- les symboles B sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarboné aliphatique et/ou aromatique et/ou cyclique contenant jusqu'à 30 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène et/ou d'azote et/ou de soufre, éventuellement porteur d'une ou plusieurs fonctions éther, ester, thiol, hydroxyl, amine éventuellement quaternisée, carboxylate, le symbole B étant lié au silicium de préférence par l'intermédiaire d'une liaison Si-C- ;

- a est égal à 0, 1 ou 2
- b est égal à 0, 1 ou 2
- c est égal à 1 ou 2
- a+b+c est égal à 1, 2 ou 3

5 A titre d'exemple de substituants répondant au symbole (B) dans la formule (II) ci-dessus, on peut mentionner

- les groupements polyéthers de formule



où n est égal à 2 ou 3, m et p vont chacun de 0 à 30 et R' représente un reste

10 alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone.

- les groupes amino primaires, secondaires, tertiaires ou quaternisés, tels que ceux de formule



15 où

* le symbole R¹ représente un groupe alkylène contenant de 2 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote ou d'oxygène,

20 * les symboles R² et R³, identiques ou différents représentent

. H,

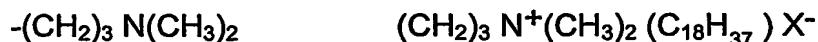
. un groupe alkyle ou hydroxyalkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone,

. un groupe amino alkyle, de préférence primaire, dont le groupe alkyle

25 contient de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un atome d'azote et/ou d'oxygène,

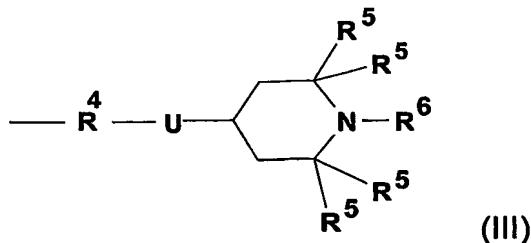
ledit groupe amino étant éventuellement quaternisé, par exemple par un acide halohydrique ou un halogénure d'alkyle ou d'aryle.

30 On peut notamment mentionner ceux de formules



35 D'une manière préférentielle, les polyorganosiloxanes porteurs de fonctions amino, présentent dans leur chaîne, pour 100 atomes de silicium total, de 0,1 à 50, de préférence de 0,3 à 10, tout particulièrement de 0,5 à 5 atomes de silicium aminofonctionalisés.

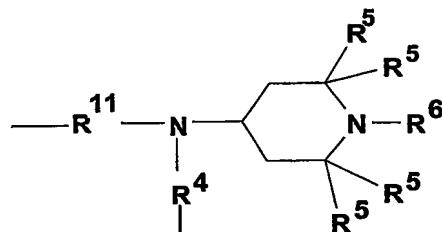
- les groupes pipéridinyles stériquement encombrés de formule III



où

- * R^4 est un radical hydrocarboné divalent choisi parmi :
 - ◆ les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone ;
 - ◆ les radicaux alkylène-carbonyle dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 20 atomes de carbone ;
 - ◆ les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclo-hexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone ;
 - ◆ les radicaux de formule $-R^7 - O - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone;
 - ◆ les radicaux de formule $-R^7 - O - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s) -OH;
 - ◆ les radicaux de formule $-R^7 - COO - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment;
 - ◆ les radicaux de formule $-R^8 - O - R^9 - O - CO - R^8$ dans laquelle les radicaux R^8 et R^9 identiques ou différents, représentent des radicaux alkylènes ayant 2 à 12 atomes de carbone et le radical R^9 est éventuellement substitué par un radical hydroxyle;
 - ◆ U représente $-O-$ ou $-NR^{10}-$, R^{10} étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié

comportant 1 à 6 atomes de carbone et un radical divalent de formule :

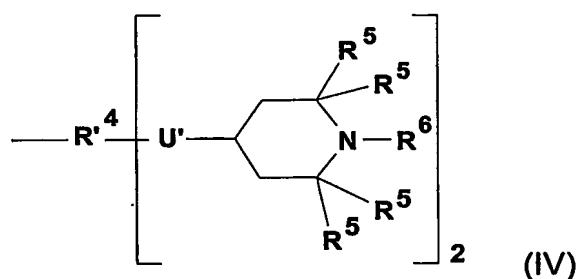


5 dans laquelle R⁴ a la signification indiquée précédemment, R⁵ et R⁶ ont les significations indiquées ci-après et R¹¹ représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des liens valentiels (celui de R¹¹) étant relié à l'atome de -NR¹⁰-, l'autre (celui de R⁴) étant relié à un atome de silicium ;

10 * les radicaux R⁵ sont identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et le radical phényle ;

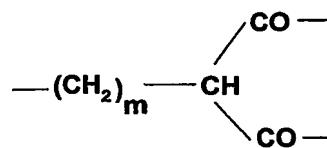
* le radical R⁶ représente un radical hydrogène ou le radical R⁵ ou O[•].

15 - ou les groupes pipéridinyles stériquement encombrés de formule IV



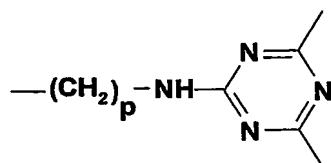
où

20 • R⁴ est choisi parmi un radical trivalent de formule :



où m représente un nombre de 2 à 20,

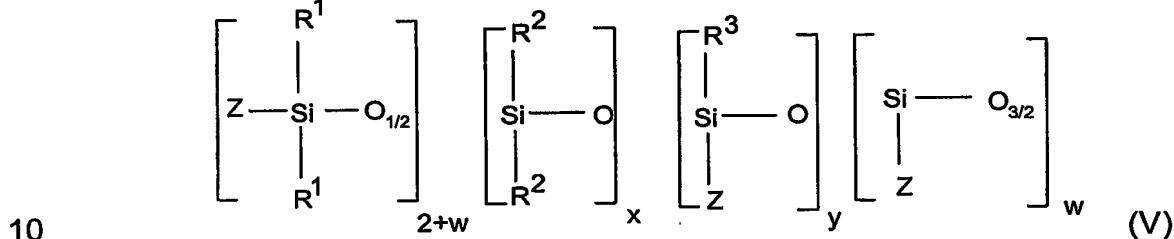
et un radical trivalent de formule :



où p représente un nombre de 2 à 20 ;

- ◆ U' représente -O- ou NR¹², R¹² étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone;
- 5 * R⁵ et R⁶ ont les mêmes significations que celles données ci-dessus à propos de la formule III.

Préférentiellement ledit polyorganosiloxane à fonction aminée stériquement encombrée est un polyorganosiloxane linéaire, cyclique ou tridimensionnel de formule (V):



dans laquelle :

- (1) les symboles Z, identiques ou différents, représentent R¹ ci-dessous et/ou le symbole B ci-dessous;
- 15 (2) les symboles R¹, R² et R³, identiques et/ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les radicaux alkoxy linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle et, de préférence un radical hydroxy, un radical éthoxy, un radical méthoxy ou un radical méthyle;
- 20 (3) les symboles B, groupements fonctionnels identiques et/ou différents, représentent un groupement à fonction(s) pipéridinyle(s) stériquement encombrée(s) choisi parmi ceux mentionnés ci-dessus ; et
- (4) - le nombre de motifs organosiloxy sans groupement B va de 10 à 25 450, de préférence de 50 à 250 ;
 - le nombre de motifs organosiloxy avec un groupement B va de 1 à 5, de préférence de 1 à 3 ;

- $0 \leq w \leq 10$ et $8 < x < 448$.

De manière toute préférentielle, ledit polyorganosiloxane est linéaire.

A titre d'exemple de produits commerciaux polyorganosiloxanes pouvant être mis en œuvre comme phase hydrophobe (A), on peut mentionner 5 notamment les huiles RHODORSIL® 21645, RHODORSIL® Extrasoft commercialisées par Rhodia.

Ledit matériau constituant de la phase hydrophobe (O), peut être en un matériau organique (O2).

A titre d'exemple, on peut mentionner

- 10 - les mono-, di- ou triglycérides d'acide carboxyliques en C₁-C₃₀ ou leurs mélanges, comme les huiles végétales (huile de colza, de ricin, de tournesol, de colza érucique, de lin ...)
- les huiles techniques, comme les huiles de lin cuites, soufflées ou standolisées commercialisées par NOVANCE
- 15 - les sucroesters, les sucroglycérides
- les alcoolesters en C₁-C₃₀ d'acides carboxyliques en C₁-C₃₀ ou dicarboxyliques en C₂-C₃₀,
- les éthylène ou propylène glycol monoesters ou diesters d'acides carboxyliques en C₁-C₃₀
- 20 - les propylèneglycols d'alkyléther en C₄-C₂₀
- les di C₈-C₃₀ alkyléthers
- les huiles minérales, comme les huiles naphténiques, paraffiniques (vaseline), les polybutènes
- les cires organiques comprenant des chaînes alkyles contenant de 4 à 25 40 atomes de carbone. Parmi les cires, on peut mentionner notamment :
 - les cires animales (cire d'abeille, lanoline, huile de baleine)
 - les cires végétales (cire de carnauba, de candellila, de canne à sucre, le jojoba)
 - les cires minérales fossiles (montane, ozokérite, cire d'Utah)
- 30 - les cires hydrocarbonées comprenant de 4 à 35 atomes de carbone (huiles minérales, paraffines, cires microcristallines)
- les cires synthétiques comme les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène), la stérone, la carbowax.

La matière active (A) peut constituer la phase hydrophobe (O) ou être contenue 35 dans la phase hydrophobe (O) ; lorsqu'elle est contenue dans la phase hydrophobe (O), elle peut être soluble, partiellement soluble ou insoluble dans ladite phase hydrophobe (O).

On peut mentionner comme matières actives (A) contenues dans la phase hydrophobe (O), d'autres matériaux hydrophobes comme notamment les molécules parfumantes, les agents anti-UV organiques ou organosiliciques, les agents bactéricides hydrophobes, des capsules solides en polyamide, des particules de silice ou autres oxydes ou composés inorganiques ...

Agent stabilisant (Di)

L'agent stabilisant (Di) est en un matériau choisi parmi les polysaccharides (PSA) hydrosolubles ou hydrodispersables :

10 - dont le degré moyen de polymérisation (DP) est d'au moins 1,5 de préférence d'au moins 20, tout particulièrement d'au moins 100
- dont la viscosité Brookfield à 25°C en solution à 1% en masse dans l'eau est inférieure à 20 000 mPa.s., de préférence inférieure à 5000 mPa.s., tout particulièrement allant de 30 à 4500 mPa.s.,

15 lesdits polysaccharides (PSA) étant en outre exempts de groupes substituants polyorganosiloxanes lipophiles.

L'expression « hydrosoluble ou hydrodispersable » signifie ici que ledit polysaccharide (PSA) n'est pas susceptible de former une solution macroscopique diphasique à 25°C dans la phase aqueuse interne (Wi).

20 L'expression « lipophile » est utilisée ici comme antonyme du terme « hydrophile » ; c'est-à-dire n'a pas d'affinité pour l'eau ; cela signifie que les groupes polyorganosiloxanes, dont le polysaccharide (PSA) est exempt, formeraient, pris seuls, à une concentration de 10% en poids une solution macroscopique diphasique dans de l'eau distillée à 25°C.

25 Selon l'invention, la viscosité Brookfield à 25°C d'une solution à 1% en masse de polysaccharide (PSA) dans une solution aqueuse de HCl à 1% en volume peut être déterminée comme suit, après vieillissement pendant 24 heures à 40°C.

Materiel et Réactifs

Materiel

30 • Becher de 800ml, forme basse
• Flacon de 250ml
• Moteur d'agitation permettant d'obtenir 500 tr/min et équipé d'une pale défloculeuse Raeneri de 65mm de diamètre
• Viscosimètre Brookfield LVT équipé d'une aiguille n°2 (type planétaire ou à disque)
35 • Etuve réglée à 40°C

Réactifs

- Eau distillée

- Solution d'acide chlorhydrique à 10% en volume. Dans une fiole de 100ml contenant environ 50ml d'eau distillée, introduire 27,0g d'acide chlorhydrique à 37% (densité=1.19) grade analyses. Compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.

5 *Mode opératoire*

- Sur une feuille de papier glacé, peser 0,9g de la polysaccharide
- Dans le becher de 800 ml , peser 269,1 g d'eau
- Mettre l'eau sous agitation puis ajouter la poudre en 20 à 30 secondes sur les bords du vortex. Agiter 30minutes à 500 tr/min.

10 • Tout en agitant, introduire dans la solution 30g de la solution d'acide chlorhydrique à 10% en 5 à 10 secondes. Agiter encore 5mn à 500 tr/min

- Transvaser la solution dans le flacon de 250ml et le mettre dans l'étuve à 40°C.

15 • Après 24 h, sortir le flacon de l'étuve et ramener la température de la solution à celle de la température ambiante (20 - 25°C).

- Mesurer la viscosité de la solution avec le viscosimètre Brookfield réglé à 3 tr/min et équipé de l'aiguille n°2 (planétaire). Effectuer la lecture après stabilisation de l'affichage (N).

Expression des résultats

20 Viscosité apparente η de la solution à 1% de polysaccharide (PSA) dans la solution d'HCl à 1%

$$\eta = 100 \times N$$

On entend par degré moyen de polymérisation, le nombre moyen d'unités glycosyles par mole de polysaccharide.

25 Ledit polysaccharide (PSA) est un homopolysaccharide ou un hétéropolysaccharide ; il peut être linéaire ou ramifié, non-ionique ou ionique ; il peut éventuellement être substitué et/ou modifié par des groupes non-ioniques ou ioniques, autres que des groupes polyorganosiloxane lipophiles. D'une manière préférentielle, ledit polysaccharide (PSA), ou son squelette, 30 comprend des unités glycosyles semblables ou différentes jointes par des liaisons $\beta(1-4)$. Il peut en outre comprendre, à côté des liaisons $\beta(1-4)$, des liaisons autres, notamment $\beta(1-3)$ et/ou $\beta(1-6)$.

Lesdites unités glycosyles, semblables ou différentes, peuvent être notamment des unités hexoses et/ou pentoses.

35 Parmi les unités hexoses (semblables ou différentes), on peut citer notamment les unités D-glucose, D-ou L-galactose, D-mannose, D- ou L-fucose, L-rhamnose

...

Parmi les unités pentoses (semblables ou différentes), on peut mentionner notamment les unités D-xylose, L- ou D-arabinose ...

Les ^{ou} des fonctions hydroxyles des unités glycosyles peuvent être modifiées et/ou substituées par des groupes non-ioniques, ioniques ou ionisables.

Lorsqu'il s'agit de groupes modifiants non-ioniques, ceux-ci peuvent notamment être liés aux atomes de carbone du squelette sucre soit directement soit par l'intermédiaire de liaisons –O–.

Parmi les groupements non-ioniques, on peut mentionner :

- 10 • Les groupes alkyles comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène et/ou azote,
- Les groupes aryles ou arylalkyles comprenant de 6 à 12 atomes de carbone
- 15 • Les groupes hydroxyalkyles ou cyanoalkyles comprenant de 1 à 6 atomes de carbone
- Les groupes « esters » obtenus par remplacement de l'hydrogène d'une fonction hydroxyle –OH du squelette polysaccharide par un groupe comprenant au moins un motif acide contenant notamment du carbone, du soufre ou du phosphore, comme notamment les groupes carbonyle R-(CO)-, sulfonyle R-SO₂- , phosphoryle R₂P(O)- , hydroxyphosphoryle R-P(O)(OH)-, groupes acides formant des motifs « esters » avec les atomes d'oxygène rémanents du squelette polysaccharide. Le groupe R, alkyle, alkényle, aryle, peut comprendre de 1 à 20 atomes de carbone ; il peut en outre comprendre un hétéroatome, d'azote par exemple, lié directement à un motif carbonyle, sulfonyle etc... et ainsi former des liaisons du type uréthane etc...

A titre d'exemple, on peut mentionner :

- 30 • Les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, hexyle, octyle, dodécyle, octadécyle, phényle, liés à un atome de carbone du squelette polysaccharide par l'intermédiaire d'une liaison éther, ester, amide, uréthane
- Les groupes cyanoéthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle, hydroxybutyle, liés à un atome de carbone du squelette polysaccharide par l'intermédiaire d'une liaison –O–
- 35 • Les groupes « esters » choisis parmi les groupes acétate, propanoate, trifluoroacétate, 2-(2-hydroxy-1-oxopropoxy)propanoate, lactate, glycolate, pyruvate, crotonate, isovalérate, cinnamate, formate, salicylate, carbamate,

méthylcarbamate, benzoate, gluconate, méthanesulfonate, toluènesulfonate ; les groupes hémiesters des acides fumrique, malonique, itaconique, oxalique, maléique, succinique, tartarique, aspartique, glutamique, malique ; on peut mentionner plus particulièrement les groupes substituants acétate, hémiacétate et 2-(2-hydroxy-1-oxopropoxy)propanoate.

Le taux de modification MS d'un polysaccharide par un groupe modifiant non-ionique correspond au nombre moyen de moles de précurseur du groupe modifiant non-ionique ayant réagi par unité glycosyle.

10 Le taux de modification MS peut varier selon la nature du précurseur dudit groupe modifiant.

Si ledit précurseur n'est pas apte à former de nouveaux groupes hydroxyles réactifs (précurseur d'alkylation par exemple), le taux de modification par les groupes non-ioniques est inférieur à 3 par définition.

15 Si ledit précurseur est susceptible de former de nouveaux groupes hydroxyles réactifs (précurseur d'hydroxyalkylation par exemple), le taux de modification MS n'est théoriquement pas limité ; il peut par exemple aller jusqu'à 6, de préférence jusqu'à 2. Ce taux est généralement d'au moins 0,001, de préférence d'au moins 0,01.

20 Parmi les groupes anioniques ou anionisables on peut mentionner ceux contenant une ou plusieurs fonctions carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate, phosphonate ...

On peut mentionner en particulier ceux de formule

• $-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}]_x-(\text{CH}_2)_y\text{COOH}$ ou

25 • $-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}]_x-(\text{CH}_2)_y\text{COOM}$, où
R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone

x est un nombre entier allant de 0 à 5

y est un nombre entier allant de 0 à 5

30 M représente un métal alcalin

On peut citer tout particulièrement les groupements carboxy $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ lié directement à un atome de carbone du squelette sucre, carboxy méthyle (sel de sodium) $-\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ lié à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison $-\text{O}-$.

35 Parmi les groupes cationiques ou potentiellement cationiques on peut mentionner ceux contenant une ou plusieurs fonctions amino, ammonium, phosphonium, pyridinium ...

On peut mentionner en particulier les groupes cationiques ou potentiellement cationiques de formule

- -NH₂
- -[CH₂-CH(R)-O]_x-(CH₂)_y-COA-R'-N(R'')₂
- 5 • -[CH₂-CH(R)-O]_x-(CH₂)_y-COA-R'-N⁺(R''')₃ X⁻
- -[CH₂-CH(R)-O]_x-(CH₂)_y-COA-R'-NH-R''''-N(R'')₂
- -[CH₂-CH(R)-O]_x-R'-N(R'')₂
- -[CH₂-CH(R)-O]_x-R'-N⁺(R''')₃ X⁻
- 10 • -[CH₂-CH(R)-O]_x-R'-NH-R''''-N(R'')₂
- -[CH₂-CH(R)-O]_x-Y-R"

où

. R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone

. x est un nombre entier allant de 0 à 5

15 . y est un nombre entier allant de 0 à 5

. R' est un radical alkylène contenant de 1 à 12 atomes de carbone, portant éventuellement un ou plusieurs substituants OH

. les radicaux R'', semblables ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle contenant de 1 à 18 atomes de carbone

20 . les radicaux R''', semblables ou différents, représentent un radical alkyle contenant de 1 à 18 atomes de carbone

. R'''' est un radical alkylène linéaire, ramifié ou cyclique contenant de 1 à 6 atomes de carbone

. A représente O ou NH

25 . Y est un groupement aliphatique hétérocyclique comprenant de 5 à 20 atomes de carbone et un hétéroatome d'azote

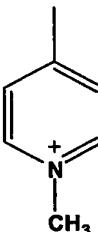
. X⁻ est un contre-ion, de préférence halogénure (chlorure, bromure, iodure notamment),

ainsi que les groupes N-alkylpyridinium-yle dont le radical alkyle contient de 1 à 30 18 atomes de carbone, avec un contre-ion, de préférence halogénure (chlorure, bromure, iodure notamment).

Parmi les groupements cationiques ou potentiellement cationiques, on peut citer tout particulièrement :

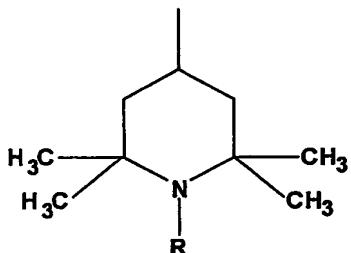
- ceux de formule
- 35 • -NH₂
- -CH₂-CONH-(CH₂)₂-N(CH₃)₂
- -CH₂-COO-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-N(CH₃)₂
- -CH₂-CONH-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-N(CH₃)₂

- $-\text{CH}_2\text{-CONH-(CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-N(CH}_3)_2$
- $-\text{CH}_2\text{-CONH-(CH}_2)_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{ Cl}^-$
- $-\text{CH}_2\text{-CONH-(CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{ Cl}^-$
- $-(\text{CH}_2)_2\text{-N(CH}_3)_2$
- 5 • $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-N(CH}_3)_2$
- $-(\text{CH}_2)_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{ Cl}^-$
- tout préférentiellement 2-hydroxypropyltriméthyl ammonium chlorure
 $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{ Cl}^-$
- les groupements pyridinium-yle tels que N-méthyl pyridinium-yle, de formule

10 

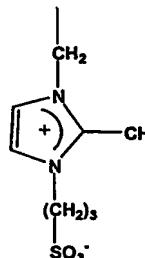
avec un contre-ion chlorure

- les groupements amino encombrés tels ceux dérivés d'amines HALS, de formule générale :

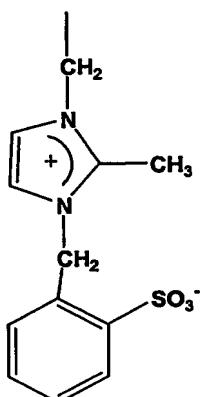


où R représente CH₃ ou H.

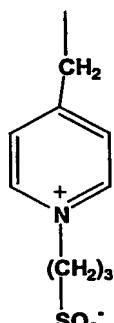
15 Parmi les groupements bétaines, on peut citer tout particulièrement les fonctions de formule :



fonction 2-méthyl (3-sulfopropyl) imidazolium



fonction (2-sulfobenzyl) imidazolium



fonction (3-sulfopropyl) pyridinium

$-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-COO^-$ fonction éthyl-diméthylammonium bétaine

5 $-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_3-SO_3^-$ fonction sulfo-propyl diméthylammonium

Le degré de substitution DS correspond au nombre moyen de fonctions hydroxyles des unités glycosyles substituées par ledit ou lesdits groupes ioniques ou ionisables, par unité glycosyle.

Il est généralement inférieur à 3, de préférence inférieur à 2.

10 Parmi les polysaccharides (PSA) pouvant être mis en œuvre selon l'invention, on peut mentionner des polysaccharides naturels ou synthétiques, de préférence modifiés et/ou substitués par voie chimique et/ou dégradés (dépolymérisés) par hydrolyse acide ou basique, ou par voie oxydative, thermique ou enzymatique.

15 A titre d'exemples on peut mentionner :

Les galactomannanes (notamment gomme guar) dépolymérisés, notamment par voie oxydative, éventuellement modifiés ou substitués par des groupes non-ioniques (hydroxypropyle notamment), anioniques (carboxyméthyle notamment), cationiques (hydroxypropyltriméthylammonium chlorure par

20 exemple), présentant une viscosité Brookfield (solution à 1% dans l'eau) pouvant aller de 30 à 4500 mPa.s., de préférence de 60 à 3500 mPa.s.

On peut citer notamment :

- Les guars dépolymérisés par voie oxydative (présentant quelques fonctions $COOH^+$ résultant de la dépolymérisation en milieu oxydant), comme les

MEYPRO-GAT 7, MEYPRO-GAT 20, MEYPRO-GAT 30 commercialisés par Rhodia

- Les guars dépolymérisés hydroxypropylés présentant un taux de modification de l'ordre de 0,01 à 0,8, comme le HMP-CON de Rhodia
- 5 • Les guars dépolymérisés carboxyméthylés présentant un degré de substitution de l'ordre de 0,05 à 1,6 comme le MEYPRO-GUM R 600 commercialisé par Rhodia
- Les guars dépolymérisés cationisés présentant un degré de substitution de l'ordre de 0,04 à 0,17 , de préférence de 0,06 et 0,14 , comme le
- 10 MEYPRO-COAT 21 commercialisé par Rhodia, l'AquaCat CG 518 commercialisé par Aqualon

Les celluloses modifiées, comme

- Les monoacétates de cellulose, présentant un degré de substitution de 0,3 à moins de 1,2, de préférence de 0,3 à 1.
- 15 • Les celluloses hydroxypropylées présentant un taux de modification de l'ordre de 0,2 à 1,5 comme le Primaflo HP22 commercialisé par Aqualon
- Les carboxyméthylcelluloses présentant un degré de substitution de 0,05 à 1,2 , de préférence de 0,05 à 1, comme le Blanose Cellulose gum d'Hercules et le Liberty 3794 d'Aqualon
- 20 Les dextrines contenant éventuellement des groupes hydroxyéthyl, hydroxypropyl ou aminoalkyl quaternisés (dégradation d'amidons, éventuellement chimiquement modifiés par des groupes hydroxyéthyl, hydroxypropyl ou aminoalkyl quaternisés).
- des xyloglycans comme la gomme tamarind Instasol 1200 de Saiguru Food,
- 25 le MEYPRO-GUM T12 commercialisé par Rhodia.
- des arabinoxylanes
- les alkylpolyglycosides (APG) présentant un groupe alkyle en C₄-C₂₀, de préférence en C₈-C₁₈, ainsi qu'un nombre moyen de motifs glucose de l'ordre 1,5 à 10, de préférence de l'ordre de 1,5 à 4, plus généralement de l'ordre de 1,6 à 2,7 par mole d'alkylpolyglycoside (APG), comme ceux mentionnés dans US 4,565,647.

Phase aqueuse interne (Wi)

La taille moyenne des gouttelettes aqueuses (Wi) de l'émulsion inverse interne (Ei) peut aller jusqu'à 10µm, de préférence de 0,05µm à 5µm, et plus préférentiellement de 0,1 à 1µm.

La taille moyenne correspond au diamètre médian en volume (d₅₀), qui représente le diamètre de la particule égal à 50% de la distribution

cumulative ; elle peut être par exemple mesurée avec un granulomètre Horiba ou microscope optique.

La phase aqueuse dispersée (Wi) présente un pH pouvant aller de 0 à 14, de préférence de 2 à 11, plus préférentiellement de 5 à 11.

5 Elle peut contenir des additifs permettant de régler la pression osmotique, comme des sels (chlorure ou sulfate de sodium, chlorure de calcium ...) ou des sucres (glucose) ou des polysaccharides (dextran ...).

Elle peut également contenir des agents tampons, des matières actives hydrophiles, notamment des agents antibactériens comme les méthyl chloro

10 isothiazolinone et méthyl isothiazolinone (KATHON® CG commercialisé par Rohm and Haas), des matières hydrosolubles ou hydrodispersables autres, ainsi que des matières hydrophobes insolubles dans la phase hydrophobe (O).

Pour une bonne réalisation de l'invention, le rapport massique de la phase aqueuse dispersée (Wi) à la phase hydrophobe (O) peut aller de 5/95 à

15 95/5, de préférence de 30/70 à 80/20.

Le rapport de la masse de stabilisant (Di) à la masse de phase hydrophobe (O) peut aller de 0,1/100 à 500/100, de préférence de 0,5/100 à 100/100, tout particulièrement de 0,5/100 à 50/100.

L'émulsion inverse (Ei) peut être obtenue de manière classique.

20 Par exemple, elle peut être obtenue par mise en solution et/ou dispersion dans l'eau du polysaccharide (PSA) puis ajout de la solution et/ou dispersion aqueuse obtenue à la phase hydrophobe (O), sous agitation.

L'agitation peut être avantageusement effectuée au moyen d'une pale-cadre, d'un mélangeur de type planétaire, d'un mélangeur possédant un mobile
25 raclant et une pale tournant dans des sens contraires (contre-agitation).

La préparation de l'émulsion inverse est en général réalisée à une température supérieure à la température de fusion du matériau utilisé en tant que phase hydrophobe, mais inférieure à celle de dégradation des éléments entrant dans la composition de l'émulsion inverse. Plus particulièrement, cette température est
30 comprise entre 10 et 80°C.

La durée de l'agitation peut être déterminée sans difficulté par l'homme de l'art.

Elle est de préférence suffisante pour obtenir une taille moyenne de gouttelettes aqueuses de l'émulsion inverse inférieure à 10 µm, tel que mentionné ci-dessus.

Les quantités des différents constituants de l'émulsion inverse (Ei) ont déjà été
35 définies ci-dessus.

Emulsion multiple (Em)

L'émulsion multiple (Em) comprend l'émulsion inverse (Ei) ci-dessus, à titre d'émulsion interne, dispersée dans une phase externe (We) aqueuse ou miscible à l'eau, comprenant au moins un agent dispersant et/ou stabilisant (De).

Ledit agent dispersant et/ou stabilisant (De) a une tendance hydrophile.

5 Préférentiellement ledit agent dispersant et/ou stabilisant (De) est choisi parmi les agents tensioactifs hydrophiles et/ou les polymères hydrophiles et/ou les polymères amphiphiles hydrophiles.

Le terme « hydrophile », est utilisé dans son sens usuel, de « qui a de l'affinité pour l'eau » ; cela signifie que l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) n'est pas susceptible de former une solution macroscopique diphasique dans de l'eau distillée à 25°C.

10 D'une manière préférentielle, la phase externe (We) est une phase aqueuse.

Plus particulièrement, les tensioactifs et/ou polymères (De) satisfont la règle de Bancroft et sont de préférence choisis parmi les composés qui vérifient 15 à la fois les deux conditions ci-dessous :

- lorsqu'ils sont mélangés avec la phase aqueuse externe à une concentration comprise entre 0,1 et 10% en poids de ladite phase et entre 20 et 30°C, ils se trouvent sous la forme d'une solution dans tout ou partie de la gamme de concentration indiquée.

20 - lorsqu'ils sont mélangés avec la phase hydrophobe interne (O) à une concentration comprise entre 0,1 et 10% en poids de ladite phase et entre 20 et 30°C, ils se trouvent sous la forme d'une dispersion dans tout ou partie de la gamme de concentration indiquée.

Pour une bonne réalisation de l'invention, ledit agent dispersant et/ou stabilisant

25 (De) peut être formé

(a) d'au moins un agent tensioactif hydrophile non-ionique

(b) d'au moins un agent tensioactif hydrophile anionique

(c) d'au moins un agent tensioactif hydrophile cationique

(d) d'au moins un polymère hydrophile non-ionique

30 (e) d'au moins un polymère amphiphile hydrophile non-ionique

(f) d'au moins un polymère hydrophile anionique

(g) d'au moins un polymère amphiphile hydrophile anionique

(h) d'au moins un polymère hydrophile cationique

(i) d'au moins un polymère amphiphile hydrophile cationique

35 (j) ou d'un mélange de deux au moins desdits agents tensioactifs et/ou polymères (a) à (d) ci-dessus compatibles.

Le terme « compatible » signifie ici que les agents tensioactifs en mélange ne sont pas susceptibles d'entraîner la formation d'agrégats à l'état non-dispersés dans le milieu considéré.

La teneur totale en agents tensioactif(s) et/ou polymère(s) (De) présent(s) dans 5 la phase externe (We) peut être comprise entre 0,01 et 50% en poids, de préférence entre 0,1 et 10%, plus particulièrement entre 0,5 et 5% en poids, par rapport à l'émulsion inverse (Ei).

Préférentiellement, les tensioactifs hydrophiles non ioniques présentent une valeur de HLB au moins égale au HLB requis de la phase hydrophobe (O) ; à 10 titre indicatif cette valeur minimum de HLB est le plus souvent d'au moins 10. Ceux-ci sont de préférence polyalcooxylés.

De manière avantageuse, le tensioactif non ionique polyalcooxylé peut être choisi parmi les agents tensioactifs suivants, seuls ou en mélange :

- les alcools gras alcooxylés
- 15 - les mono, di et triglycérides alcooxylés
- les acides gras alcooxylés
- les esters de sorbitan alcooxylés
- les amines grasses alcooxylées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols alcooxylés
- 20 - les tri(phényl-1 éthyl) phénols alcooxylés
- les alkyls phénols alcooxylés

plus particulièrement éthoxylés et/ou propoxylés.

A titre purement illustratif, le nombre total de motifs éthoxylés et éventuellement propoxylés est compris entre 10 et 100.

25 Parmi les agents tensioactifs hydrophiles anioniques on peut citer :

- les alkylesters sulfonates,
- les alkylsulfates, ainsi que leurs dérivés polyalcooxylés (éthoxylés (OE), propoxylés (OP), ou leurs combinaisons), comme par exemple le dodécylsulfate de sodium ;
- 30 - les alkyléthersulfates, ainsi que leurs dérivés polyalcooxylés (éthoxylés (OE), propoxylés (OP), ou leurs combinaisons), comme par exemple le laurylethersulfate avec n = 2.
- les alkylamides sulfates, ainsi que leurs dérivés polyalcooxylés (éthoxylés (OE), propoxylés (OP), ou leurs combinaisons) ;
- 35 - les sels d'acides gras saturés ou insaturés, et
- les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther.

Parmi les agents tensioactifs hydrophiles cationiques pouvant en outre être présents dans l'agent dispersant et/ou stabilisant (De), on peut

mentionner les sels ammonium quaternaires de formule $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$ où les groupes R sont de chaînes hydrocarbonées longues ou courtes, alkyles, hydroalkyle ou alkyl éthoxylées, X étant un contre-ion (R^1 est un groupe alkyle en C₈-C₂₂, de préférence en C₈-C₁₀, ou en C₁₂-C₁₄, R^2 est un groupe méthyle, R^3 et R^4 semblables ou différents étant un groupe méthyle ou hydroxyméthyle) ; ainsi que des esters cationiques, comme les choline esters.

En ce qui concerne les polymères hydrophiles non-ioniques susceptibles d'être employés, on peut mentionner les polysaccharides (PSA) hydrosolubles ou hydrodispersables non-ioniques déjà mentionnés ci-dessus comme agent stabilisant (Di), comme par exemple

- les celluloses hydroxypropylées présentant un taux de modification de l'ordre de 0,2 à 1,5 , ou
- les monoacétates de cellulose présentant un degré de substitution de 0,3 à moins de 1,2.

En ce qui concerne les polymères amphiphiles hydrophiles non-ioniques, ces derniers sont de préférence des composés polyalcoyliés, comprenant au moins deux blocs, l'un d'eux étant hydrophile, l'autre hydrophobe, l'un au moins des blocs comprenant des motifs polyalcoyliés, plus particulièrement polyéthoxylés et/ou polypropoxylés.

Plus particulièrement lesdits polymères amphiphiles hydrophiles polyalcoyliés non ioniques sont choisis parmi les polymères dont la masse molaire en poids est inférieure ou égale à 100 000 g/mol (mesurée par GPC, étalon polyéthylène glycol), de préférence comprise entre 1 000 et 50 000 g/mol, de préférence comprise entre 1 000 et 20 000 g/mol.

A titre d'exemples de polymères de ce type, on peut citer entre autres les polymères triblocs polyéthylène glycol/polypropylène glycol/polyéthylène glycol. De tels polymères sont bien connus et sont notamment commercialisés sous les marques Pluronic (commercialisée par BASF), Arlatone (commercialisée par ICI).

Ledit polymère amphiphile hydrophile non ionique peut également être un polymère amphiphile hydrophile à blocs, obtenu par polymérisation d'au moins un monomère hydrophile non ionique et d'au moins un monomère hydrophobe, la proportion et la nature desdits monomères étant telles que le polymère résultant vérifie les conditions énoncées auparavant (règle de Bancroft - deux conditions). Ils comprennent au moins un bloc hydrophobe et au moins un bloc hydrophile neutre (non ionique).

Au cas où ledit polymère comprend au moins trois blocs, et plus particulièrement trois blocs, le polymère est avantageusement linéaire. En outre, les blocs hydrophiles se trouvent plus particulièrement aux extrémités.

Au cas où les polymères comprennent plus de trois blocs, ces derniers sont de préférence sous la forme de polymères greffés ou peignes.

Parmi les monomères hydrophobes à partir desquels le ou les blocs hydrophobes du polymère amphiphile hydrophile peuvent être préparés, on peut citer notamment :

- les esters des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique,

- les esters d'acides carboxyliques saturés comprenant 8 à 30 atomes de carbone, éventuellement porteurs d'un groupement hydroxyle ;

- les nitriles $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, les éthers vinyliques, les esters vinyliques, les monomères vinylaromatiques, les halogénures de vinyle ou de vinylidène,

- les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, aromatiques ou non, comprenant au moins une insaturation éthylénique,

- les monomères de type siloxane cyclique ou non, les chlorosilanes ;

- l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène ;

seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

A titre d'exemples particuliers on peut citer :

- les esters d'acide (méth)acrylique avec un alcool comprenant 1 à 12 atomes de carbone comme le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de t-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyl ;

- l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le méthyl vinyléther, l'éthyl vinyléther ;

- les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile ;

- le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le butadiène, le chloroprène ;

seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Les monomères préférés sont les esters de l'acide acrylique avec les alcools linéaires ou ramifiés en C₁-C₄ tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle

et de butyle, les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, le styrène, l' α -méthylstyrène.

En ce qui concerne les monomères hydrophiles non ioniques à partir desquels les polymères amphiphiles hydrophiles à blocs peuvent être obtenus, on peut 5 mentionner l'oxyde d'éthylène ; les amides des acides mono- ou polycarboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique, ou dérivés, comme le (méth)acrylamide, le N-méthylol (méth)acrylamide ; les esters hydrophiles dérivant de l'acide (méth)acrylique comme par exemple le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ; les 10 esters vinyliques permettant d'obtenir des blocs alcool polyvinyle après hydrolyse, comme l'acétate de vinyle, le Versatac[®] de vinyle, le propionate de vinyle. Ces monomères peuvent être utilisés seuls, en combinaison, ainsi que sous la forme de macromonomères. Il est rappelé que le terme macromonomère désigne une macromolécule portant une ou plusieurs 15 fonctions polymérisables par la méthode mise en œuvre.

Les monomères hydrophiles préférés sont l'acrylamide et le méthacrylamide, seuls ou en mélange, ou sous la forme de macromonomères.

Préférentiellement, les polymères amphiphiles hydrophiles non ioniques présentent une valeur de HLB au moins égale au HLB requis de la phase 20 hydrophobe (O) ; à titre indicatif cette valeur minimum de HLB est le plus souvent d'au moins 10.

25 Parmi les polymères hydrophiles anioniques susceptibles d'être employés, on peut mentionner les polysaccharides (PSA) hydrosolubles ou hydrodispersables anioniques déjà mentionnés ci-dessus comme agent stabilisant (Di), comme par exemple les

- Les guars dépolymérisés par voie oxydative (présentant quelques fonctions COOH⁺ résultant de la dépolymérisation en milieu oxydant), comme les MEYPRO-GAT 7, MEYPRO-GAT 20, MEYPRO-GAT 30 commercialisés par Rhodia
- Les guars dépolymérisés hydroxypropylés présentant un taux de modification de l'ordre de 0,01 à 0,8, comme le HMP-CON de Rhodia
- Les guars dépolymérisés carboxyméthylés présentant un degré de substitution de l'ordre de 0,05 à 1,6 comme le MEYPRO-GUM R 600 commercialisé par Rhodia

35 Parmi les polymères amphiphiles hydrophiles anioniques susceptibles d'être employés, on peut citer tout particulièrement les polymères à blocs, de préférence diblocs ou triblocs, obtenus par polymérisation d'au moins un

monomère hydrophile anionique, éventuellement d'au moins un monomère hydrophile non ionique, et d'au moins un monomère hydrophobe.

Là encore, le choix des monomères et leurs proportions respectives sont telles que le polymère résultant vérifie les deux conditions précédemment énoncées

5 (règle de Bancroft).

En ce qui concerne les monomères hydrophiles anioniques à partir desquels les polymères amphiphiles hydrophiles à blocs peuvent être obtenus, on peut mentionner

- les acides mono- ou poly- carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou 10 aromatiques, les dérivés N-substitués de tels acides ; les monoesters d'acides polycarboxyliques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ;

- les acides vinyl carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques ;

- les aminoacides comprenant une ou plusieurs insaturations éthyléniques ;

15 seuls ou en mélanges, leurs précurseurs, leurs dérivés sulfoniques ou phosphoniques, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères ; les monomères ou macromonomères pouvant être sous la forme de sels.

Plus particulièrement, on peut citer :

- l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumrique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide maléique, l'acide acrylamido glycolique, l'acide 2-propène 1-sulfonique, l'acide méthallyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide α -acrylamido méthylpropane sulfonique, le 2-sulfoéthylène méthacrylate, l'acide sulfopropyl acrylique, l'acide bis-sulfopropyl acrylique, l'acide bis-sulfopropyl méthacrylique, l'acide sulfatoéthyl méthacrylique, le 25 monoester phosphate d'acide hydroxyéthyl méthacrylique, ainsi que les sels de métal alcalin, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium ;

- l'acide vinyl sulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide vinyl phosphonique, l'acide vinylidène phosphorique, l'acide vinyl benzoïque, ainsi que les sels de métal alcalin, comme le sodium, le potassium, ou 30 d'ammonium ;

- le N-méthacryloyl alanine, le N-acryloyl-hydroxy-glycine ;
seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Des exemples de monomères hydrophiles non-ioniques et de monomères hydrophobes ont déjà été mentionnés ci-dessus.

35 Parmi les polymères hydrophiles cationiques susceptibles d'être employés, on peut mentionner les polysaccharides (PSA) hydrosolubles ou

hydrodispersables cationiques déjà mentionnés ci-dessus comme agent stabilisant (Di), comme par exemple

- Les guars dépolymérisés cationisés présentant un degré de substitution de l'ordre de 0,04 à 0,17 , de préférence de 0,06 et 0,14 , comme le MEYPRO-COAT 21 commercialisé par Rhodia, l'AquaCat CG 518 commercialisé par Aqualon

Selon un premier mode préférentiel de réalisation de l'invention, l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) est choisi parmi les agents tensioactifs hydrophiles non ioniques et/ou les polymères (amphiphiles) hydrophiles non ioniques ; plus préférentiellement lesdits agents tensioactifs hydrophiles non ioniques et/ou polymères (amphiphiles) hydrophiles non ioniques présentent une valeur de HLB au moins égale au HLB requis de la phase hydrophobe (O) ; à titre indicatif cette valeur minimum de HLB est le plus souvent d'au moins 10.

L'agent hydrophile amphiphile hydrophile (De) est tout particulièrement un polymère amphiphile hydrophile non ionique.

Selon un deuxième mode préférentiel de réalisation de l'invention, l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) est en un mélange d'au moins un agent tensioactif hydrophile non-ionique et d'au moins un agent tensioactif hydrophile anionique, éventuellement associé à au moins un polymère (amphiphile) hydrophile non ionique.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) est choisi parmi les agents tensioactifs hydrophiles cationiques et/ou les polymères (amphiphiles) hydrophiles cationiques, éventuellement en mélange avec au moins un agent tensioactif hydrophile non ionique et/ou au moins un polymère (amphiphile) hydrophile non ionique. Lorsqu'un agent tensioactif non-ionique et/ou un polymère non-ionique est présent, celui-ci peut représenter jusqu'à 50% du poids du mélange cationique/non-ionique.

Selon un quatrième mode de réalisation, l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) est choisi parmi les agent stabilisants (Di) en au moins un polysaccharide hydrosoluble ou hydrodispersable (PSA) non-ionique, anionique ou cationique, ou leurs mélanges compatibles. Il peut éventuellement être additionné d'au moins un agent dispersant et/ou stabilisant (De) autre, compatible ; de manière préférentielle, la quantité massique d'agent dispersant et/ou stabilisant (De) autre que polysaccharide hydrosoluble ou hydrodispersable (PSA), éventuelle, est au plus égale à la masse de polysaccharide hydrosoluble ou hydrodispersable (PSA) mis en œuvre en tant qu'agent dispersant et/ou stabilisant (De).

La quantité de phase externe (We) de l'émulsion multiple (Em) est fonction de la concentration désirée pour l'émulsion multiple (Em).

Le rapport massique émulsion inverse interne (Ei)/phase externe (We) comprenant l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) peut aller de 50/50 à 99/1,

5 de préférence de 70/30 à 98/2, tout particulièrement de 70/30 à 80/20.

Le rapport masse, exprimée en sec, d'agent dispersant et/ou stabilisant (De) / masse de l'émulsion inverse interne (Ei), peut aller de 0,01/100 à 50/100, de préférence de 0,1/100 à 10/100, tout particulièrement de 0,5/100 à 5/100.

La concentration de la phase externe (We) en agent dispersant et/ou stabilisant (De) peut aller de 1 à 50%.

D'une manière préférentielle, l'émulsion (E) est une émulsion multiple (Em) comprenant au moins 70% en poids d'émulsion interne (Ei).

La taille moyenne des globules d'émulsion inverse interne (Ei) dispersés dans la phase externe (We) est de préférence inférieure à 200 µm ; de préférence elle peut aller de 1 à 20µm, plus préférentiellement de 5 à 15µm.

Pour une bonne réalisation de l'invention, la taille moyenne des globules d'émulsion inverse interne (Ei) dispersés dans la phase externe (We) est d'au moins deux fois, de préférence d'au moins 5 fois, tout particulièrement d'au moins 10 fois supérieure à celle de la taille moyenne des gouttelettes de la phase aqueuse interne (Wi) dispersées dans la phase hydrophobe.

La phase externe (We) peut être aqueuse ou non-aqueuse miscible à l'eau. Le terme « miscible » à l'eau signifie n'est pas susceptible de former une solution macroscopiquediphasique à 25°C.

Lorsque la phase externe (We) est une phase non-aqueuse miscible à l'eau, il s'agit notamment d'une phase alcoolique ou hydroalcoolique, en particulier d'une phase à base d'alcool isopropylique, d'éthanol ...

D'une manière préférentielle, la phase externe (We) est une phase aqueuse.

Le pH de la phase aqueuse externe n'est pas limitatif ; il dépend de l'application visée de l'invention. Le pH peut aller de 0 à 14, de préférence de 2 à 11, plus préférentiellement de 5 à 11.

A titre indicatif, lorsqu'il s'agit de mettre en œuvre l'émulsion (Em) pour véhiculer une matière active hydrophobe vers la surface d'un tissu présent dans un bain lessiviel, le pH de la phase aqueuse externe (We) de l'émulsion multiple concentrée (Em) peut aller de 5 à 11, de préférence de 6 à 8.

35 La phase externe (We), aqueuse de préférence, peut en outre contenir des matières actives hydrophiles, notamment des agents antibactériens comme les méthyl chloro isothiazolinone et méthyl isothiazolinone (KATHON® CG commercialisé par Rohm and Haas), ainsi que des agents tampons pour

régler le pH, des additifs permettant de régler la pression osmotique, comme des sels (chlorure ou sulfate de sodium, chlorure de calcium ...) ou des sucres (glucose) ou des polysaccharides (dextran ...)

5 Les concentrations en sel, en sucre et/ou en polysaccharide sont telles que les pressions osmotiques des phases externe (We) et interne (Wi) soient équilibrées.

Selon un premier mode particulier de réalisation de l'invention, la matière active (A) contenue dans ou constituant la phase hydrophobe (O), est une matière active hydrophobe utile dans le domaine du soin ou de la détergence 10 des articles en fibres textiles, et la phase externe (We) une formulation détergente liquide aqueuse renfermant l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) formé d'un mélange d'au moins un agent tensioactif hydrophile non-ionique et d'au moins un agent tensioactif hydrophile anionique, éventuellement associé à au moins un polymère (amphiphile) hydrophile non ionique. La concentration de 15 la phase externe (We) aqueuse en composé hydrophile (De) peut aller de 10 à 60% en poids, de préférence de 15 à 50% en poids ; son pH peut aller de 6 à 8. Le rapport massique, exprimé en sec, agent tensioactif non-ionique / agent tensioactif anionique peut aller de 3/1 à 1/1.

Selon un deuxième mode particulier de réalisation de l'invention, la matière 20 active (A) est une matière active hydrophobe utile dans le domaine du soin ou de la détergence des articles en fibres textiles, et la phase externe (We) une formulation détergente liquide non aqueuse miscible avec l'eau, renfermant l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) formé d'un mélange d'au moins un agent tensioactif hydrophile non-ionique et d'au moins un agent tensioactif hydrophile 25 anionique, éventuellement associé à au moins un polymère (amphiphile) hydrophile non ionique. La concentration de la phase externe (We) non-aqueuse en composé hydrophile (De) peut aller de 10 à 60% en poids, de préférence de 15 à 50% en poids. Le rapport massique, exprimé en sec, agent tensioactif non-ionique / agent tensioactif anionique peut aller de 3/1 à 1/1.

30 Selon un troisième mode particulier de réalisation de l'invention, la matière active (A) est une matière active hydrophobe utile dans le domaine du soin des articles en fibres textiles, et la phase externe (We) une formulation rinçante liquide aqueuse, renfermant l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) formé d'au moins un agent tensioactif hydrophile cationique et/ou d'au moins un polymère 35 (amphiphile) hydrophile cationique, éventuellement en mélange avec au moins un agent tensioactif hydrophile non ionique et/ou au moins un polymère (amphiphile) hydrophile non ionique. Lorsqu'un agent tensioactif non-ionique et/ou un polymère non-ionique est présent, celui-ci peut représenter jusqu'à 50%

du poids du mélange cationique/non-ionique. La concentration de la phase externe (We) aqueuse en composé hydrophile (De) peut aller de 3,5 à 20% en poids ; son pH peut aller de 2,5 à 6.

Selon un quatrième mode de réalisation de l'invention, la matière active 5 (A) est une matière active hydrophobe utile dans le domaine des peintures, et la phase externe (We) une formulation aqueuse pour peinture.

Selon un cinquième mode de réalisation de l'invention, la matière active 10 (A) est une matière active hydrophobe utile dans le domaine du soin ou maquillage corporel ou capillaire, de l'hygiène corporelle, capillaire, dentaire ou buccale, et la phase externe (We) une formulation aqueuse cosmétique ou une formulation pour l'hygiène corporelle, capillaire, dentaire ou buccale.

L'émulsion multiple (Em) selon l'invention peut être obtenue en mettant en œuvre des techniques faisant intervenir un seul réacteur ou deux réacteurs. Une technique en un seul réacteur, peut être réalisée en mettant en œuvre les 15 étapes suivantes :

- (a) on prépare l'émulsion inverse (Ei)
- (b) on prépare la phase externe contenant l'agent et/ou stabilisant (De)
- (c) on introduit la phase externe dans l'émulsion inverse (Ei) sans agitation
- (d) on agite l'ensemble

20 L'étape (a) de préparation de l'émulsion inverse (Ei) peut être réalisée comme ci-dessus décrit.

L'étape (b) de préparation de la phase externe (We), peut être réalisée par mélange du constituant de la phase externe (We) (de l'eau de préférence) et de l'agent dispersant et/ou stabilisant (De).

25 La phase externe (We) peut aussi comprendre des adjuvants tels que des agents conservateurs et des additifs régulateurs de la pression osmotique. La préparation de la phase externe peut être effectuée à température ambiante. Cependant, il peut être avantageux de préparer la phase externe (We) à une température voisine de celle à laquelle l'émulsion inverse (Ei) est préparée.

30 Une fois la phase externe (We) obtenue, celle-ci est ajoutée à l'émulsion inverse (Ei), lors de l'étape (c), sans agitation.

Puis, après avoir introduit la totalité de la phase externe (We) dans l'émulsion inverse (Ei), on agite l'ensemble (étape (d)).

35 De manière avantageuse, l'agitation est réalisée au moyen de mélangeurs moyennement cisaillants, comme le sont par exemple les agitateurs munis de pale-cadre, les mélangeurs de type planétaire, ou encore ceux possédant un mobile raclant et une pale tournant dans des sens contraires (contre-agitation).

Cette opération d'agitation a lieu de préférence à une température à laquelle la phase hydrophobe (O) se trouve sous une forme liquide, et plus particulièrement est comprise entre 10 et 80°C.

La taille moyenne des globules d'émulsion inverse interne (Ei) varie
5 avantageusement entre 1 et 100 µm, plus particulièrement entre 1 et 20 µm,
avantageusement entre 5 et 15 µm. La taille moyenne des globules,
correspondant au diamètre médian en volume (d50) qui représente le diamètre
du globule égal à 50% de la distribution cumulative, est mesurée avec un
appareil Horiba et, ou avec un microscope optique.

10 Les différents constituants de l'émulsion (Em) peuvent être mis en œuvre
selon les quantités mentionnées ci-dessus.
Lorsque (We) est une phase aqueuse, bien que la valeur du pH de la phase
aqueuse ne soit pas limitative, il peut être avantageux d'ajuster le pH de la phase
aqueuse externe par ajout de base (soude, potasse) ou d'acide (chlorhydrique).

15 A titre illustratif, la gamme habituelle de pH de la phase aqueuse externe est
comprise entre 0 et 14, de préférence entre 2 et 11, plus préférentiellement entre
5 et 11.

A l'issue de cette étape d'agitation (d), on obtient une émulsion multiple
concentrée dont le rapport pondéral émulsion inverse/phase externe (We) peut
20 aller de 50/50 à 99/1 de préférence de 70/30 à 98/2, tout particulièrement de
70/30 à 80/20.

Une technique en deux réacteurs, peut être réalisée en mettant en œuvre
les étapes suivantes :

(a) on prépare la phase externe (We) contenant l'agent dispersant et/ou
25 stabilisant (De) comme ci-dessus
(b) on prépare l'émulsion inverse (Ei) comme ci-dessus
(c) on introduit petit à petit l'émulsion inverse (Ei) dans la phase externe
(We), sous agitation

L'étape (c) de préparation de l'émulsion multiple proprement dite est réalisée
30 sous agitation ; l'agitation peut être faite au moyen d'une pale cadre.
Typiquement, la vitesse d'agitation est relativement lente, de l'ordre de 400
tours/minute.

L'émulsion multiple (Em) obtenue est analogue à celle obtenue par la
technique dite à un seul réacteur.

35 Une autre technique en deux réacteurs, permettant de préparer une
émulsion multiple (Em) analogue, met en œuvre les étapes suivantes :
(a) on prépare l'émulsion inverse (Ei) comme ci-dessus ; la quantité
émulsion inverse (Ei) préparée est divisée en deux parties

(b) on prépare la phase externe (We) contenant l'agent dispersant et/ou stabilisant (De)

(c) on introduit la phase externe (We) dans la première partie de l'émulsion inverse (Ei) sans agitation

5 (d) on agite l'ensemble

(e) on introduit petit à petit la partie restante de l'émulsion inverse (Ei) dans l'émulsion multiple obtenue à l'étape (d), sous agitation

Lorsque l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) est en au moins polysaccharide hydrosoluble ou hydrodispersible (PSA) constituant de l'agent stabilisant (Di), l'émulsion multiple (Em) peut être directement obtenue en soumettant un mélange formé du ou des constituants de la phase hydrophobe (O), de l'agent stabilisant (Di) et du ou des constituants de la phase externe (We) à une opération d'agitation sous haut cisaillement.

15 **Forme solide (Es)**

L'émulsion sous forme solide (Es), selon l'invention peut être obtenue par addition, à la phase externe de l'émulsion multiple (Em), d'une matrice (M)

- en un composé hydrosoluble ou hydrodispersable, capable de former, en présence de la phase externe de l'émulsion multiple (Em), une écorce solide, après séchage et éventuellement cristallisation

20 - en un matériau solide hydrosoluble ou hydrodispersable capable d'adsorber et/ou absorber l'émulsion multiple (Em) et/ou de s'hydrater, tout en restant sous une forme solide

- ou en un matériau solide insoluble, capable d'adsorber et/ou absorber l'émulsion multiple (Em).

D'une manière préférentielle, la phase externe (We) de l'émulsion multiple (Em) est aqueuse.

Parmi les matériaux susceptibles de former la matrice (M), on peut citer :

- les composés organiques et inorganiques hydrosolubles ou hydrodispersables suivants :
 - les polyéthylène glycols (PEG) ayant une masse moléculaire comprise entre 2 000 et 100 000 g/mole
 - les copolymères d'acide ou anhydride carboxylique éthyléniquement insaturé et de monomère non-ionique éthyléniquement insaturé
 - 35 - les polypeptides (PP) d'origine naturelle ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables

- les polyélectrolytes (PE) sous forme acide, appartenant à la famille des polyacides faibles, ayant une masse moléculaire inférieure à 20 000 g/mole, de préférence comprise entre 1 000 et 5 000 g/mole
- les polyvinylpyrrolidones (PVP) ayant une masse moléculaire inférieure à 20 000 g/mole, de préférence comprise entre 1 000 et 10 000 g/mole
- les alcools polyvinylques (APV) ayant une masse moléculaire inférieure à 100 000 g/mole, et présentant de préférence un taux de désacétylation de 80 à 99% molaire, de préférence de 87 à 95% molaire
- les polymères ampholytes (PA) filmogènes hydrosolubles ou hydrodispersables
- les oses, osides ou polyholosides (Oz) hydrosolubles ou hydrodispersables
- les acides aminés (AA) ou sels hydrosolubles ou hydrodispersables d'acides aminés
- l'acide citrique
- les acides gras
- l'urée
- les agents tensioactifs (TA) dont le diagramme de phases binaire eau-tensioactif, comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration d'au moins 50% en poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique à des concentrations supérieures, stable au moins jusqu'à 60°C
- les sels hydrosolubles ou hydrodispersables de métaux alcalins, comme les silicates (Sil), carbonates (Carb), phosphates (Phos), sulfates, phosphonates, acétates, citrates, les sels d'acides gras saturés ou insaturés (stéarates) de métaux alcalins, les mélanges d'acétate de sodium et d'acide citrique
 - ou leurs mélanges.

• ainsi que des matériaux poreux insolubles comme les carbonates de métaux alcalino-terreux, les argiles.

Parmi les copolymères d'acide ou anhydride carboxylique éthyléniquement insaturé et de monomère non-ionique éthyléniquement insaturé, on peut mentionner les copolymères d'acide ou anhydride, monocarboxylique ou polycarboxylique aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique éthyléniquement insaturé et d' α monooléfines contenant de 2 à 20 atomes de carbone.

Parmi les monomères acides ou anhydrides, on peut mentionner ceux contenant de 3 à 10 atomes de carbone, de préférence ceux de formule



où $R^{2'}$, $(R^{2''})$ et $R^{2'''}$ sont identiques ou différents et représentent

- un atome d'hydrogène,
- un radical hydrocarboné contenant de 1 à 4 atomes de carbone, méthyle de préférence
- une fonction -COOH
- un radical -R-COOH, où R représente un reste hydrocarboné contenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un reste alkylène contenant 1 ou 2 atomes de carbone, méthylène tout particulièrement.

10 D'une manière préférentielle, au moins l'un des radicaux $R^{2'}$ ou $R^{2''}$ est de l'hydrogène.

A titre d'exemple, on peut citer notamment les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, crotonique, maléique, fumrique, citraconique, itaconique.

Parmi les monomères α monooléfines, on peut citer particulièrement l'éthylène,

15 le propylène, le butène-1, l'isobutylène, le n-pentène-1, les méthyl-2 butène-1, le n-hexène-1, le méthyl-2 pentène-1, le méthyl-4 pentène-1, l'éthyl-2 butène-1, le diisobutylène (ou -triméthyl-2,4,4 pentène-1), le méthyl-2 diméthyl-3,3 pentène-1. Préférentiellement, le rapport molaire entre les deux types de monomères peut aller de 30/70 à 70/30.

20 De préférence, le copolymère de formule (i) est issu de la polymérisation de l'anhydride maléique et du 2,4,4 - triméthyl 1-pentène.

Ce type de copolymère est bien connu de l'homme de l'art. A titre de polymère de ce type, on peut citer celui commercialisé sous la dénomination Geropon® EGPM et T36 (anhydride maléique/diisobutylène), commercialisé par Rhodia

25 Chimie, ainsi que le Sokalan® CP9 (anhydride maléique/oléfine) commercialisé par BASF.

Parmi les polypeptides (PP) de synthèse hydrosolubles ou hydrodispersables, on peut mentionner les homopolymères ou copolymères dérivés de la polycondensation d'acides aminés ou de précurseurs d'acides

30 aminés, notamment de l'acide aspartique et glutamique ou de leurs précurseurs, et hydrolyse. Ces polymères peuvent être aussi bien des homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique que des copolymères dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportions quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et / ou glutamique et d'aminoacides

35 autres. Parmi les aminoacides copolymérisables, on peut citer la glycine, lalanine, la leucine, l'isoleucine, la phényl alanine, la méthionine, l'histidine, la proline, la lysine, la sérine, la thréonine, la cystéine...

Parmi les polypeptides (PP) d'origine végétale, on peut citer les protéines d'origine végétale ; celles-ci sont de préférence hydrolysées, avec un degré d'hydrolyse inférieur ou égal à 40%, par exemple de 5 à moins de 40%.

5 Parmi les protéines d'origine végétale, on peut citer à titre indicatif les protéines provenant des graines protéagineuses notamment celles de pois, de féverole, de lupin, de haricot, et de lentille ; les protéines provenant de grains de céréales notamment celles du blé, de l'orge, du seigle, du maïs, du riz, de l'avoine, et du millet ; les protéines provenant des graines oléagineuses notamment celles du soja, de l'arachide, du tournesol, du colza, et de la noix de coco ; les protéines 10 provenant des feuilles notamment de luzerne, et d'orties ; et les protéines provenant d'organes végétaux de réserves enterrées notamment celle de pomme de terre, et de betterave.

15 Parmi les protéines d'origine animale, on peut citer, par exemple, les protéines musculaires notamment les protéines du stroma, et la gélatine; les protéines provenant du lait notamment la caséine, la lactoglobuline ; et les protéines de poissons.

La protéine est de préférence d'origine végétale, et plus particulièrement provient du soja ou du blé.

20 Le polyélectrolyte (PE) peut être choisi parmi ceux issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale suivante



formule dans laquelle R¹, R², et R³ sont identiques ou différents et représentent

- . un atome d'hydrogène,
- . un radical hydrocarboné contenant de 1 à 4 atomes de carbone, méthyle de 25 préférence
- . une fonction -COOH
- . un radical -R-COOH, où R représente un reste hydrocarboné contenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un reste alkylène contenant 1 ou 2 atomes de carbone, méthylène tout particulièrement.

30 A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

Conviennent également les copolymères obtenus à partir des monomères répondant à la formule générale précédente et ceux obtenus à l'aide de ces monomères et d'autres monomères, en particulier les dérivés vinyliques comme 35 les alcools vinyliques et les amides copolymérisables comme l'acrylamide ou le méthacrylamide. On peut également citer les copolymères obtenus à partir d'alkyle vinyl éther et d'acide maléique ainsi que ceux obtenus à partir de vinyl styrène et d'acide maléique qui sont notamment décrits dans l'encyclopédie

KIRK-OTHMER intitulé "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY" - Volume 18 - 3^{ème} édition - Wiley interscience publication - 1982.

Les polyélectrolytes préférés présentent un degré de polymérisation faible. La masse moléculaire en poids des polyélectrolytes est plus particulièrement 5 inférieure à 20000 g/mole. De préférence, elle est comprise entre 1 000 et 5 000 g/mole.

Un polymère ampholyte (PA) est un polymère qui comprend des charges anioniques ou potentiellement anioniques en fonction du pH et des charges cationiques ou potentiellement cationiques en fonction du pH, les charges 10 potentiellement anioniques ou potentiellement cationiques étant prises en compte pour le calcul du rapport du nombre total de charges anioniques au nombre total de charges cationiques.

Le polymère filmogène ampholyte (PA) présente généralement une masse moléculaire inférieure à 500 000 g/mol, déterminée par chromatographie de 15 perméation de gel aqueux (GPC).

Le polymère filmogène ampholyte (PA) peut être obtenu à partir de monomères à insaturation éthylénique anioniques et cationiques. Il peut aussi être obtenu à partir d'un mélange de monomères contenant de plus des monomères neutres.

Les monomères à insaturation éthylénique anioniques peuvent être choisis 20 parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, fumrique, maléique, itaconique, N-méthacroyl alanine, N-acryloyl-hydroxy-glycine ... ou leurs sels hydrosolubles ; les monomères éthyléniquement insaturés hydrosolubles sulfonés ou phosphonés, tels que l'acrylate de sulfopropyle ou ses sels hydrosolubles, les styrène sulfonates hydrosolubles, l'acide vinylsulfonique et 25 ses sels hydrosolubles ou l'acide vinylphosphonique et ses sels hydrosolubles.

Les monomères à insaturation éthylénique cationiques peuvent être choisis parmi

* les monomères aminoacryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de triméthylaminopropylméthacrylate, le chlorure ou le bromure de 30 triméthylaminoéthylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylaminobutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylaminopropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate 35 de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium ;

* le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium ;

* les monomères N,N-dialkyldiallylamines comme le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium (DADMAC) ;

* les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide,N-(3-chloro-2-

5 hydroxypropyl)triméthylammonium (DIQUAT) ...

Les monomères neutres à insaturation éthyléniques peuvent être choisis parmi l'acrylamide, la N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, le diméthylaminoéthylméthacrylate (DMAEMA), le diméthylaminopropyl méthacrylamide, l'alcool vinylique, les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou 10 d'hydroxyalkyle, les acrylates ou méthacrylates de polyoxyalkylèneglycols ...

On peut citer tout particulièrement, comme polymère ampholyte (PA), les copolymères ou terpolymères

* MAPTAC/acide acrylique ou méthacrylique ; DIQUAT/acide acrylique ou méthacrylique ; DADMAC/acide acrylique ou méthacrylique ;

15 * MES/acide acrylique ou méthacrylique/DMAEMA ;

* MAPTAC/acide acrylique/acrylamide ; MAPTAC/anhydride maléique/acrylamide ; MAPTAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide ;

* DADMAC/acide acrylique/acrylamide ; DADMAC/anhydride maléique/acrylamide ; DADMAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide ;

20 * DIQUAT/acide acrylique/acrylamide ; DIQUAT/anhydride maléique/acrylamide ; DIQUAT/acide vinyl sulfonique/acrylamide ;

avec un rapport du nombre total de charges anioniques au nombre total de charges cationiques pouvant aller de 0,1 à 10.

Parmi les oses (Oz) on peut mentionner les aldoses tels que le glucose, le 25 mannose, le galactose, le ribose et les cétooses tels que le fructose.

Les osides sont des composés qui résultent de la condensation, avec élimination d'eau, de molécules d'oses entre elles ou encore de molécules d'oses avec des molécules non glucidiques. parmi les osides on préfère les holosides qui sont formés par la réunion de motifs exclusivement glucidiques et plus particulièrement les oligoholosides (ou oligosaccharides) qui ne comportent qu'un nombre restreint de ces motifs, c'est-à-dire un nombre en général inférieur ou égal à 10. A titre d'exemples d'oligoholosides, on peut mentionner le saccharose, le lactose, la cellobiose, le maltose, le sucrose et le tréhalose.

Les polyholosides (ou polysaccharides) hydrosolubles ou hydrodispersables sont fortement dépolymérisés ; ils sont décrits par exemple dans l'ouvrage de P. ARNAUD intitulé "cours de chimie organique", Gaultier-Villars éditeurs, 1987.

Plus particulièrement, ces polyholosides ont une masse moléculaire en poids inférieure à 500 000 g/mole, de préférence inférieure à 20 000 g/mole.

A titre d'exemple non limitatif de polyholosides on peut mentionner les celluloses et dérivés de cellulose (carboxy méthyl cellulose), les carraghenannes ; parmi les polyholosides fortement dépolymérisés, on peut citer le dextran, l'amidon, la gomme xanthane et les galactomannanes tels que le guar ou la caroube, ces polysaccharides présentant de préférence un point de fusion supérieur à 100°C et une solubilité dans l'eau comprise entre 5 et 500 g/l.

Parmi les acides aminés (AA), on peut mentionner les acides monoaminés monocarboxylés ou dicarboxylés, les acides diaminés monocarboxylés et leurs dérivés hydrosolubles.

De préférence les acides aminés (AA) possèdent une chaîne latérale avec des propriétés acido-basiques ; ils sont choisis notamment parmi l'arginine, la lysine, l'histidine, les acides aspartique, glutamique, hydroxyglutamique ; ils peuvent également se présenter sous la forme de dérivés, de préférence hydrosolubles ; il peut s'agir par exemple des sels des sodium, potassium ou ammonium, comme les glutamate, aspartate ou hydroxyglutamate de sodium.

En ce qui concerne les agents tensioactifs (TA) susceptibles de constituer la matrice (M), la description des phases isotrope fluide et cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique est donnée dans l'ouvrage de R.G. LAUGHLIN intitulé "The AQUEOUS PHASE BEHAVIOR OF SURFACTANTS" - ACADEMIC

PRESS - 1994. Leur identification par diffusion de rayonnements (X et neutrons) est décrite dans l'ouvrage de V. LUZZATI intitulé "BIOLOGICAL MEMBRANES, PHYSICAL FACT AND FUNCTION" - ACADEMIC PRESS - 1968.

Plus particulièrement, la phase cristal liquide rigide est stable jusqu'à une température au moins égale à 55°C. La phase isotrope fluide peut être coulée, tandis que la phase cristal liquide rigide ne le peut pas.

Parmi les agents tensioactifs (TA), on peut mentionner les tensioactifs glycolipidiques ioniques, notamment les dérivés des acides uroniques (acides galacturonique, glucuronique, D-mannuronique, L-iduronique, L-guluronique...), présentant une chaîne hydrocarbonée substituée ou non, saturée ou non saturée comportant de 6 à 24 atomes de carbone et préférentiellement de 8 à 16 atomes de carbone, ou leurs sels. Ce type de produits est décrit notamment dans la demande de brevet EP 532 370.

D'autres exemples d'agent tensioactif (TA) sont des tensio-actifs amphotères tels que les dérivés amphotères des alkyl polyamines comme l'amphionic XL®, le Mirataine H2C-HA® commercialisés par Rhône-Poulenc ainsi que l'Ampholac 7T/X® et l'Ampholac 7C/X® commercialisés par Berol Nobel.

Parmi les silicates de métal alcalin (Sil), on peut citer notamment ceux présentant un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de 1,6 à 3,5 avec M représentant un atome de sodium ou de potassium.

5 Parmi les phosphates de métal alcalin ou alcalino-terreux (Phos), on peut citer notamment l'hexamétaphosphate de sodium, les tripolyphosphates de sodium anhydres.

Parmi les carbonates, on peut citer notamment ceux de sodium ou de calcium.

La quantité de matrice (M) mise en œuvre est telle qu'elle représente de 20 à 10 80%, de préférence de 30 à 70% du poids de l'émulsion sous forme solide (Es) exprimé en sec.

La mise sous forme solide (Es) de l'émulsion multiple (Em) peut être réalisée de différente façon, selon la nature de la matrice.

Lorsqu'il s'agit d'une matrice fusible à une température inférieure à 80°C et 15 cristallisable comme les polyéthylènes glycols de masse moléculaire allant de 2000 à 100 000 g/mole, de préférence de 3 000 à 50 000 g/mole, la mise sous forme solide de l'émulsion multiple (Em) peut être réalisée par addition à ladite émulsion multiple (Em) de polyéthylène glycol à l'état fondu à une température de l'ordre de 60 à 80°C, ou en solution aqueuse, puis cristallisation par séchage 20 / refroidissement en film mince dans une étuve ventilée, et écaillage.

Une variante de ce procédé consiste à réaliser l'émulsion multiple (Em) par mise en dispersion de l'émulsion inverse (Ei) à une température de 60 à 80°C dans le polyéthylène glycol fondu additionné de (De) puis cristallisation par séchage / refroidissement en film mince dans une étuve ventilée, et écaillage.

25 Lorsqu'il s'agit d'un matrice en un matériau, inorganique de préférence, anhydre poreux et/ou hydratable, susceptible de rester à l'état solide après hydratation, adsorption et/ou absorption, comme les tripolyphosphates de sodium, le carbonate de sodium, la mise sous forme solide peut être réalisée par mise sur support sur ledit matériau et éventuellement séchage modéré.

30 Selon un mode préférentiel de préparation de l'émulsion (E) sous une forme solide (Es), la phase aqueuse externe de l'émulsion multiple (Em) comprend au moins un composé hydrosoluble ou hydrodispersable (M) non-fusible à une température inférieure à 100°C, en tant qu'additif de séchage de l'émulsion multiple. En effet, en présence de ces composés, il devient possible 35 de sécher l'émulsion multiple (en d'autres termes d'éliminer l'eau externe de ladite émulsion) afin d'obtenir des granulés (ou tout autre forme).

D'une manière préférentielle, l'émulsion multiple (Em) est diluée avec de l'eau comprenant de préférence de l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) et introduite dans la matrice (M), puis séchée.

L'opération de séchage (consistant à éliminer l'eau de la phase aqueuse externe) peut être effectuée par tout moyen connu de l'homme du métier.

De préférence, le séchage est effectué de telle sorte qu'au moins 90% en poids de la phase aqueuse externe soient éliminés.

Le séchage peut être réalisé en étuve, de préférence en couche mince. Habituellement, la température de séchage est inférieure ou égale à 100°C. Plus particulièrement, des températures comprises entre 50 et 90°C conviennent à la mise en œuvre de cette méthode.

Un autre mode de séchage de l'émulsion est une méthode dite rapide. Conviennent à ce titre le séchage par atomisation, le séchage par mise en œuvre des tambours Duprat®, ou encore la lyophilisation (congélation-sublimation).

Le séchage par atomisation peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que par exemple une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant de gaz chaud. La température d'entrée des gaz est de l'ordre de 100°C et 200°C et celle de sortie des gaz d'atomisation est de préférence comprise entre 55 et 100°C. Ces températures sont données à titre indicatif, et dépendent de la stabilité thermique des divers éléments. De plus, elle est définie selon la teneur en eau finale souhaitée dans le granulé.

De manière avantageuse, la taille moyenne recherchée des granulés (d_{50}) est comprise entre 100 µm et quelques millimètres (Sympatec), de préférence entre 100 et 800 µm. De tels granulés peuvent être obtenus directement à l'aide d'un atomiseur double effet (séchage/granulation). Ils peuvent également être obtenus à l'aide d'un atomiseur simple effet (séchage) associé à un appareil de granulation (lit fluidisé) avec pulvérisation d'eau éventuellement additivée de matériau de la matrice (M).

Dans le cas d'opérations de séchage de l'émulsion multiple réalisées au moyen de tambour Duprat®, ou de tout moyen permettant d'obtenir rapidement un film sec qui est séparé du support séchant par une opération de raclage par exemple, on obtient des écailles ou de la poudre que l'on peut éventuellement broyer. Si nécessaire, ces écailles peuvent faire l'objet d'une mise en œuvre ultérieure, comme une étape d'agglomération, de manière à obtenir des granulés agglomérés.

De manière avantageuse, la taille moyenne des granulés (d_{50}) obtenus directement après séchage est comprise entre 100 μm et quelques millimètres (Sympatec), de préférence entre 100 et 800 μm .

Il est à noter que des additifs, tels que les agents anti-mottants, des charges 5 (comme silice, kaolin, dioxyde de titane, etc.) peuvent être incorporés aux granulés.

Ces additifs peuvent être introduits pendant le séchage ou en post addition.

Un deuxième objet de l'invention consiste en l'utilisation d'une émulsion (E) comprenant une phase hydrophobe liquide ou fusible (O) contenant et/ou 10 constituée d'au moins une matière active hydrophobe (A), ladite émulsion (E) se présentant :

- sous la forme d'une émulsion multiple (Em) comprenant :
 - une émulsion inverse interne (Ei) comprenant ladite phase hydrophobe liquide ou fusible (O) continue, une phase dispersée aqueuse (Wi) et, à l'interface des deux phases, au moins un agent stabilisant hydrosoluble ou hydrodispersable (Di)
 - une phase externe (We) aqueuse ou miscible à l'eau, dans laquelle est dispersée l'éulsion interne (Ei), à l'aide d'au moins un agent dispersant et/ou stabilisant (De)
- ou sous forme solide (Es), hydrodispersable en une éulsion multiple (Em) dans laquelle la phase externe (We) est aqueuse, comprenant
 - l'éulsion inverse (Ei) dispersée dans une matrice (M) solide hydrosoluble ou hydrodispersable
 - et l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) situé à l'interface de l'éulsion inverse (Ei) et de la matrice (M) et éventuellement dispersé dans la matrice (M)

émulsion (E) dans laquelle l'agent stabilisant (Di) à l'interface des deux phases de l'éulsion inverse interne (Ei) est en un matériau choisi parmi les 30 polysaccharides (PSA) hydrosolubles ou hydrodispersables, exempts de groupes substituants polyorganosiloxanes lipophiles :

- dont le degré moyen de polymérisation (DP) est d'au moins 1,5 de préférence d'au moins 20 ?, tout particulièrement d'au moins 100
- dont la viscosité Brookfield à 25°C en solution à 1% en masse dans l'eau est inférieure à 20 000 mPa.s., de préférence inférieure à 5000 35 mPa.s., tout particulièrement allant de 1 à 4500 mPa.s.,

pour véhiculer , en milieu aqueux (B) en contact avec un substrat (S), la phase hydrophobe (O) contenant et/ou constituée d'au moins une matière active hydrophobe (A), vers ledit substrat (S).

5 Ledit substrat (S) peut être en un matériau quelconque, notamment en un métal ou tout matériau naturel, artificiel ou synthétique, ou en un mélange de ces matériaux.

Ladite phase hydrophobe (O) est de préférence en une matière active susceptible d'apporter ses propriétés intrinsèques ou les bénéfices qui en résultent, audit substrat.

10 La phase externe (We) aqueuse peut elle-même constituer le milieu aqueux (B), avec libération de la phase hydrophobe et de la matière active hydrophobe par dépôt ou application et séchage de l'émulsion sur le substrat (S).

15 L'émulsion selon l'invention peut être utilisée dans les peintures, de préférence aqueuses ou constituer elle-même une peinture de préférence aqueuse, et être mise en œuvre pour véhiculer notamment un agent hydrophobant sur une surface de type matériau de construction, plâtre, ciment, bois ... , avec libération de l'agent hydrophobant par dépôt et séchage de la peinture sur la surface.

20 Elle peut également être mise en œuvre pour le traitement des métaux.

De même, elle peut être utilisée dans les compositions cosmétiques ou constituer elle-même une composition cosmétique aqueuse (crèmes hydratantes, crèmes solaires, produits de maquillage, gels coiffants ...); la phase hydrophobe peut être ou contenir toute matière active hydrophobe de 25 soin (comme des agents conditionneurs, des agents démêlants ...), des agents anti-UV, des pigments, des colorants ...

Elle peut aussi être mise en œuvre pour conférer à des surfaces en un matériau tissé ou non-tissé d'origine cellulosique et/ou synthétique, pour l'hygiène corporelle ou le nettoyage de la maison, destinées à être mises en 30 contact avec la peau, comme des lingettes de soin, de nettoyage ou démaquillage (« wipes »), des papiers absorbants (« tissues »), des protections féminines (« towels »), des couches culottes (« diapers ») etc ..., des bénéfices intrinsèques à la phase hydrophobe (O) et/ou aux matières actives (A) contenues dans la phase hydrophobe, et ce lors de la préparation 35 desdites surfaces ou par post-traitement desdites surfaces. Peuvent être ainsi conférées des propriétés adoucissantes, anti-odeur, parfumantes, bactéricides etc ...

Elle peut aussi être utilisée au cours de la fabrication ou pour le post-traitement de cartons ou emballages en carton, pour apporter des propriétés hydrophobes, anti-odeurs, bactéricides, parfumantes ...

Le deuxième objet de l'invention consiste en particulier en l'utilisation
5 d'une émulsion (E) comprenant une phase hydrophobe liquide ou fusible (O) contenant et/ou constituée d'au moins une matière active hydrophobe (A), ladite émulsion (E) se présentant :

- sous la forme d'une émulsion multiple (Em) comprenant :

- une émulsion inverse interne (Ei) comprenant ladite phase hydrophobe liquide ou fusible (O) continue, une phase dispersée aqueuse (Wi) et, à l'interface des deux phases, au moins un agent stabilisant hydrosoluble ou hydrodispersable (Di)
- une phase externe (We) aqueuse ou miscible à l'eau, dans laquelle est dispersée l'émulsion interne (Ei), à l'aide d'au moins un agent dispersant et/ou stabilisant (De)

- ou sous forme solide (Es), hydrodispersable en une émulsion multiple (Em) dans laquelle la phase externe (We) est aqueuse, comprenant
 - l'émulsion inverse (Ei) dispersée dans une matrice (M) solide hydrosoluble ou hydrodispersable
 - et l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) situé à l'interface de l'émulsion inverse (Ei) et de la matrice (M) et éventuellement dispersé dans la matrice (M)

émulsion (E) dans laquelle l'agent stabilisant (Di) à l'interface des deux phases de l'émulsion inverse interne (Ei) est en un matériau choisi parmi les polysaccharides (PSA) hydrosolubles ou hydrodispersables, exempts de groupes substituants polyorganosiloxanes lipophiles :

- dont le degré moyen de polymérisation (DP) est d'au moins 1,5 de préférence d'au moins 20 ?, tout particulièrement d'au moins 100
- dont la viscosité Brookfield à 25°C en solution à 1% en masse dans l'eau est inférieure à 20 000 mPa.s., de préférence inférieure à 5000 mPa.s., tout particulièrement allant de 1 à 4500 mPa.s.,

pour véhiculer, en milieu aqueux (B) mis en contact avec un substrat (S), la phase hydrophobe (O) contenant et/ou constituée d'au moins une matière active hydrophobe (A), vers ledit substrat (S), le volume dudit milieu aqueux étant suffisant pour provoquer la déstabilisation et/ou la rupture de l'éulsion (E) par dilution de ladite éulsion (E) et/ou séchage subséquent à la dilution de ladite éulsion (E), et la mise à disposition et/ou libération de la matière

active (A) contenue ou constituante de la phase hydrophobe (O), sur le substrat (S).

D'une manière préférentielle, l'émulsion (E) est une émulsion multiple (Em) comprenant au moins 70% en poids d'émulsion interne (Ei).

5 Pour une bonne réalisation de l'invention, peuvent être mises en œuvre des quantités relatives d'émulsion (Em) et de milieu aqueux (B) équivalentes à une dilution de 2 à 100 fois le volume de ladite émulsion (Em).

10 L'émulsion selon l'invention est particulièrement intéressante pour véhiculer et déposer une matière active hydrophobe sur une surface en hydroxyapatite (dent), une surface kératinique (peau, cheveu, cuir) ou une surface textile.

15 Lorsque ledit substrat (S) est en hydroxyapatite (dents), la phase hydrophobe peut contenir des agents hydrophobes présentant des propriétés rafraîchissantes, des agents permettant de lutter contre la plaque dentaire, des agents antiseptiques ... L'émulsion (E) peut être incluse ou former elle-même une composition pour l'hygiène dentaire ou buccale, composition destinée à être rincée ou diluée. Il peut s'agir de dentifrices, de bains de bouche ...

20 Ledit substrat (S) peut être notamment une surface kératinique, comme la peau et les cheveux. La phase hydrophobe peut être ou contenir toute matière active hydrophobe de soin (comme des agents conditionneurs, des agents démêlants ...), des agents anti-UV, des pigments, des colorants ... ; l'émulsion (E) peut être incluse dans ou former elle-même une composition cosmétique destinée à être rincée ou diluée ; il peut s'agir notamment d'un shampoing, d'un après-shampoing, d'un gel douche ...

25 Ledit substrat (S) peut être du cuir ; la phase hydrophobe peut être ou contenir toute matière active hydrophobe susceptible d'apporter au substrat hydrophobie, douceur, souplesse, protection vis-à-vis des agents extérieurs etc

30 D'une manière toute préférentielle, ledit substrat (S) est en un matériau textile.

Le substrat textile peut se présenter sous forme de fibres textiles ou d'articles réalisés à partir de fibres textiles naturelles (coton, lin ou autre matériau naturel cellulosique, laine ...), artificielles (viscose, rayonne ...) ou synthétiques (polyamide, polyester ...) ou leurs mélanges.

35 D'une manière préférentielle, ledit substrat est une surface textile en un matériau cellulosique, en coton notamment.

Ladite phase hydrophobe (O) est de préférence en un matériau pour le soin des textiles (« textile care agent »).

Les exemples particuliers de matériaux organosiliciques (O1) et organiques (O2) mentionnés plus haut sont particulièrement bien adaptés, tout particulièrement les matériaux organosiliciques, aminés notamment.

Les bénéfices apportés par une phase hydrophobe lubrifiante (O1) ou (O2) à un substrat textile sont notamment l'apport de propriétés de douceur (softness), d'anti-froissage (anti-wrinkling), de facilité de repassage (easy-ironing), de résistance à l'abrasion (protection vis-à-vis notamment du vieillissement lors du port du vêtement ou des opérations répétées de lavage), d'élasticité, de protection des couleurs, de rétention des parfums ...

10 Parmi les matières actives autres apportant des bénéfices autres dans le domaine du soin des articles en fibres textiles, on peut mentionner en particulier les parfums ; de manière préférentielle, ceux-ci sont mis en solution dans la phase hydrophobe (O), notamment en matériaux organosiliciques (O1) ou organiques (O2).

15 Le bain aqueux (B) dans lequel est présent le substrat textile pour y acquérir des bénéfices, peut être très varié. Il peut s'agir, à titre non limitatif, d'un bain de trempage, de lavage, de rinçage, de foulardage ...

20 L'émulsion (E) selon l'invention, peut notamment être utilisée comme additif dans une composition détergente pour le lavage ou le rinçage des articles en fibres textiles, ou comme composition détergente ou rinçante pour le lavage ou le rinçage des articles en fibres textiles, dans le but de véhiculer un agent de soin hydrophobe (« textile care agent ») et/ou toute matière active hydrophobe autre utile, et de favoriser le dépôt de celui-ci et/ou de celle-ci sur un article en fibres textiles, en coton notamment, lors de l'opération de 25 rinçage et/ou lors de l'opération de séchage subséquente(s) à l'opération de lavage principal lorsqu'il s'agit d'une composition détergente pour le lavage, ou lors de l'opération subséquente de séchage lorsqu'il s'agit d'une composition de rinçage.

Il a été en effet constaté que l'utilisation de l'émulsion (E) sous forme d'une 30 émulsion multiple (Em) ou sous forme d'un solide hydrodispersable (Es) contenant une phase hydrophobe (O) de soin, comme composition détergente ou dans une composition détergente pour le lavage du linge en machine à laver, mise en œuvre au cycle de lavage, et ce sans ajout de liquide de rinçage adoucissant au cycle de rinçage, permettait d'apporter au linge lavé 35 des propriétés de douceur, souplesse, d'anti-froissage (anti-wrinkling), de facilité de repassage (easy-ironing), de résistance à l'abrasion, d'élasticité, de protection des couleurs, de rétention des parfums ...

Il a également été constaté que l'utilisation de l'émulsion (E) sous forme d'une émulsion multiple (Em) ou sous forme d'un solide hydrodispersable (Es) contenant une phase hydrophobe (O) de soin, comme composition de rinçage ou dans une composition pour le rinçage du linge, permettait d'apporter au linge, 5 après séchage, des propriétés de douceur, souplesse, d'anti-froissage (anti-wrinkling), de facilité de repassage (easy-ironing), de résistance à l'abrasion, d'élasticité, de protection des couleurs, de rétention des parfums ...

Le dépôt de la phase hydrophobe (O) contenant ou constitué de la matière active (A) sur le substrat peut être un dépôt par adsorption, co-cristallisation, piégeage et/ou adhésion.

La quantité d'émulsion (E) sous forme d'une émulsion multiple (Em) ou sous forme d'un solide hydrodispersable (Es) pouvant être présente dans une composition de lavage des articles en fibres textiles, selon le troisième objet de l'invention, correspond à une quantité de phase hydrophobe (O) 15 représentant de 0,0001% à 25%, de préférence de 0,0001% à 5% du poids total de la composition, avec des quantités relatives d'émulsion, exprimée en émulsion multiple (Em), et de milieu aqueux (B) équivalentes à une dilution de 2 à 100 fois le volume de ladite émulsion (Em).

La quantité d'émulsion (E) sous forme d'une émulsion multiple (Em) 20 pouvant être présente dans une composition de rinçage des articles en fibres textiles, selon le troisième objet de l'invention, correspond à une quantité de phase hydrophobe (O) représentant de 0,0001% à 25%, de préférence de 0,0001% à 5% du poids total de la composition, avec des quantités relatives d'émulsion, exprimée en émulsion multiple (Em), et de milieu aqueux (B) 25 équivalentes à une dilution de 2 à 100 fois le volume de ladite émulsion (Em).

Une composition de lavage en poudre compactée ou non, ou liquide, des articles en fibres textiles peut contenir au moins un agent tensioactif choisi de préférence parmi les agents tensioactifs anioniques et les non-ioniques ou leurs mélanges.

30 Parmi les agents tensioactifs anioniques, on peut mentionner les alkyl (C₈-C₁₅) benzène sulfonates (à raison de 0-30%, de préférence 1-25%, plus préférentiellement 2-15% en poids).

En outre on peut mentionner les alkyl sulfates primaires ou secondaires, en particulier les alkyl (C₈-C₁₅) sulfates primaires ; les alkyl éther sulfates ; les sulfonates d'oléfine ; les alkyl xylène sulfonates ; les dialkyl sulfosuccinates ; les ester sulfonates d'acides gras ; les sels de sodium sont en général préférés.

35 Parmi les agents tensioactifs non-ioniques, on peut mentionner les éthoxylats d'alcools primaires ou secondaires, en particulier les éthoxylats d'alcools

aliphatis en C₈-C₂₀ ayant de 1 à 20 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool, et plus particulièrement les éthoxylats d'alcools aliphatis primaires ou secondaires en C₁₀-C₁₅ ayant de 1 à 10 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool ; peuvent être également mentionnés des tensioactifs non-ioniques non-éthoxylés comme les alkylpolyglucosides, les glycérol monoéthers, et les polyhydroxyamides (glucamides).

5 De préférence le taux d'agents tensioactif non-ioniques est de 0-30%, de préférence de 1-25%, plus préférentiellement de 2-15% en poids.

Le choix et la quantité de l'agent tensioactif dépend de l'utilisation désirée
10 de la composition détergente. Les systèmes de tensioactifs à choisir pour le lavage de textiles à la main ou en machine sont bien connus des formulateurs. Des quantités d'agents tensioactifs aussi élevées que 60% en poids peuvent être présentes dans les compositions pour le lavage à la main. De quantités de 5-40% en poids conviennent généralement pour le lavage des textiles en
15 machine. Typiquement ces compositions comprennent au moins 2% en poids, de préférence de 2-60%, plus préférentiellement 15-40% et particulièrement 25-35% en poids.

Il est également possible d'inclure des agents tensioactifs mono-alkyl cationiques. On peut mentionner les sels ammonium quaternaires de formule
20 R¹R²R³R⁴N⁺X⁻ où les groupes R sont de chaînes hydrocarbonées longues ou courtes, alkyles, hydroalkyle ou alkyl éthoxylées, X étant un contre-ion (R¹ est un groupe alkyle en C₈-C₂₂, de préférence en C₈-C₁₀, ou en C₁₂-C₁₄, R² est un groupe méthyle, R³ et R⁴ semblables ou différents étant un groupe méthyle ou hydroxyméthyle) ; ainsi que des esters cationiques, comme les choline esters.

25 Les compositions détergentes pour la plupart des machine à laver, contiennent généralement un agent tensioactif anionique différent des savons, ou un agent tensioactif non-ionique, ou leurs mélanges, et éventuellement un savon.

Les compositions détergentes pour le lavage des textiles contiennent généralement au moins un adjuvant de détergence (« builder ») ; la quantité totale d'adjuvant de détergence est typiquement de 5-80%, de préférence de 10-60% en poids.

On peut citer les adjuvants inorganiques comme le carbonate de sodium, les aluminosilicates cristallins ou amorphes (10-70%, de préférence 25-50% en sec), les silicates lamellaires, les phosphates inorganiques (Na orthophosphate, 35 pyrophosphate et tripolyphosphate). De plus amples détails relatifs aux aluminosilicates et zéolites particulièrement adaptés sont donnés dans WO 03/020819.

On peut citer également des adjuvants de détergence organiques, comme les polymères de type polyacrylates, copolymères acrylique/maléique et les phosphinates acryliques ; les polycarboxylates monomères comme les citrates, gluconates, oxydisuccinates, mono-, di- et tri-succinates de glycérol, 5 dipicolinates, hydroxyéthyliminodiacétates, malonates ou succinates d'alkyle ou d'alcényle ; les sels d'acide gras sulfonatés

De préférence, les adjuvants de détergence organiques sont des citrates (5-30%, de préférence 10-25% en poids), les polymères acryliques, plus particulièrement les copolymères acrylique/maléique (0,5-10%, de préférence 1-10% en poids).

Lorsqu'elles sont en poudre compactée ou non, les compositions peuvent favorablement contenir un système de blanchiment, notamment des composés peroxydés comme les persels inorganiques (perborates, percarbonates, perphosphates, persilicates et persulfates, de préférence le perborate de sodium 15 monohydraté ou tetrahydrate, et le percarbonate de sodium) ou les peroxyacides organiques (peroxyde d'urée), capables de libérer de l'oxygène en solution.

Le composé peroxydé de blanchiment est favorablement présent à raison de 0,1-35%, de préférence de 0,5-25% en poids. Il peut être associé à un activateur de blanchiment pour améliorer le blanchiment à basse température ; il est 20 présent favorablement en quantité de 0,1-8%, de préférence de 0,5-5% en poids. Les activateurs préférés sont les acides peroxyacryliques, notamment les acides peracétiques et pernonanoïques. On peut mentionner tout particulièrement la N,N,N',N'-tetracetyl éthylènediamine (TAED) et le nonanoyloxybenzène sulfonate de sodium (SNOBS)..

25 Les compositions comprennent aussi généralement une ou plusieurs enzymes, notamment des protéases, amylases, cellulases, oxydases, peroxydases et lipases (0,1-3% en poids), des parfums, des agents anti-redéposition, antusalissures, anti-transfert de couleur, des agents adoucissants non-ioniques ...

30 Les compositions détergentes de lavage des textiles peuvent également se présenter sous forme de tablettes liquides non aqueuses dans une enveloppe en un matériau se dispersant dans le milieu lessiviel comme l'alcool polyvinyle par exemple.

Elles comprennent au moins un alcool miscible à l'eau, comme notamment 35 alcool isopropylique, en quantité pouvant aller de 5 à 20% en poids. .

Elles peuvent contenir au moins un agent tensioactif choisi de préférence parmi les agents tensioactifs anioniques et les non-ioniques ou leurs mélanges, en quantité pouvant aller de 20 à 75 % en poids.

Elles peuvent en outre comprendre des adjuvants de détergence (« builders ») organiques, comme les citrates de sodium, les phosphonates ..., en quantité pouvant aller de 5 à 20 % en poids ; elles peuvent également comprendre des parfums, des colorants ...

5 Les compositions pour le rinçage des articles en fibres textiles peuvent contenir des agents adoucissants cationiques ou non-ioniques. Ils peuvent représenter de 0,5 à 35%, de préférence de 1-30%, plus préférentiellement 3-25% du poids de la composition de rinçage.

Les adoucissants cationiques sont des composés ammonium quaternaires
10 substantiellement non-hydrosolubles, comprenant une seule chaîne alkyle ou alcényle contenant au moins 20 atomes de carbone, ou de préférence des composés ayant deux têtes polaires et deux chaînes alkyles ou alcényles contenant au moins 14 atomes de carbone. Tout préférentiellement les composés adoucissants ont deux chaînes alkyles ou alcényles contenant au
15 moins 16 atomes de carbone, et particulièrement au moins 50% des groupes alkyles ou alcényles ont 18 atomes de carbone ou plus. Tout préférentiellement les chaînes alkyles ou alcényles linéaires sont prédominantes.

Dans les formules de rinçage adoucissantes du commerce, on utilise très couramment des composés ammonium quaternaires ayant deux longues
20 chaînes aliphatiques, comme les chlorures de distéaryl diméthyl ammonium; de ditallow alkyl diméthyl ammonium.

Les compositions de rinçage peuvent en outre comprendre des adoucissants non-ioniques comme la lanoline ; les lécithines et autres phospholipides conviennent également. Les compositions de rinçage peuvent également
25 contenir des agents stabilisants non-ioniques comme les alcools linéaires en C₈-C₂₂ alcoxylés contenant de 10 à 20 moles d'oxyde d'alkylène, les alcools en C₁₀-C₂₀ et leurs mélanges . La quantité d'agent stabilisant non-ionique représente de 0,1-10%, de préférence 0,5-5%, tout particulièrement 1-4% du poids de la composition. Le rapport molaire du composé ammonium quaternaire et/ou autre
30 agent cationique adoucissant à l'agent stabilisant est favorablement de 40/1-1/1, de préférence de 18/1-3/1.

La composition peut en outre comprendre des acides gras, notamment des acides alkyl ou alcényle (C₈-C₂₄) monocarboxylés ou leurs polymères ; de préférence ils sont saturés et non-saponifiés, comme les acides oléique, laurique
35 ou de suif. Ils peuvent être utilisés à raison d'au moins 0,1%, de préférence d'au moins 0,2% en poids. Dans les compositions concentrées, ils peuvent être présents à raison de 0,5-20%, de préférence 1-10% en poids. Le rapport molaire

du composé ammonium quaternaire et/ou autre agent cationique adoucissant à l'acide gras est favorablement de 10/1-1/10.

Un dernier objet de l'invention consiste en un procédé pour véhiculer, vers un substrat (S) en contact avec un milieu aqueux (B), au moins une matière active contenue dans ou constituante d'une phase hydrophobe (O) liquide ou fusible d'une émulsion (E), ladite émulsion se présentant

- sous la forme d'une émulsion multiple (Em) comprenant :
 - une émulsion inverse interne (Ei) comprenant ladite phase hydrophobe liquide ou fusible (O) continue, une phase dispersée aqueuse (Wi) et, à l'interface des deux phases, au moins un agent stabilisant hydrosoluble ou hydrodispersable (Di)
 - une phase externe (We) aqueuse ou miscible à l'eau, dans laquelle est dispersée l'éulsion interne (Ei), à l'aide d'au moins un agent dispersant et/ou stabilisant (De)
- ou sous forme solide (Es), hydrodispersable en une émulsion multiple (Em), comprenant
 - l'éulsion inverse (Ei) dispersée dans une matrice (M) solide hydrosoluble ou hydrodispersable
 - et l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) situé à l'interface de l'éulsion inverse (Ei) et de la matrice (M) et éventuellement dispersé dans la matrice (M)

émulsion (E) dans laquelle l'agent stabilisant (Di) à l'interface des deux phases de l'éulsion inverse interne (Ei) est en un matériau choisi parmi les polysaccharides (PSA) hydrosolubles ou hydrodispersables, exempts de groupes substituants polyorganosiloxanes lipophiles :

- dont le degré moyen de polymérisation (DP) est d'au moins 1,5 de préférence d'au moins 20, tout particulièrement d'au moins 100
- dont la viscosité Brookfield à 25°C en solution à 1% en masse dans l'eau est inférieure à 20 000 mPa.s., de préférence inférieure à 5000 mPa.s., tout particulièrement allant de 1 à 4500 mPa.s.,

par mise en présence de l'éulsion (E) avec le substrat (S) en contact avec le milieu aqueux (B).

Le dernier objet de l'invention vise en particulier un procédé pour véhiculer, vers un substrat (S) en contact avec un milieu aqueux (B), au moins une matière active contenue dans ou constituante d'une phase hydrophobe (O) liquide ou fusible d'une émulsion (E), ladite éulsion se présentant

- sous la forme d'une éulsion multiple (Em) comprenant :

50

- une émulsion inverse interne (Ei) comprenant ladite phase hydrophobe liquide ou fusible (O) continue, une phase dispersée aqueuse (Wi) et, à l'interface des deux phases, au moins un agent stabilisant hydrosoluble ou hydrodispersable (Di)
- une phase externe (We) aqueuse ou miscible à l'eau, dans laquelle est dispersée l'émulsion interne (Ei), à l'aide d'au moins un agent dispersant et/ou stabilisant (De)

• ou sous forme solide (Es), hydrodispersable en une émulsion multiple (Em), comprenant

- l'émulsion inverse (Ei) dispersée dans une matrice (M) solide hydrosoluble ou hydrodispersable
- et l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) situé à l'interface de l'émulsion inverse (Ei) et de la matrice (M) et éventuellement dispersé dans la matrice (M)

éмульсion (E) dans laquelle l'agent stabilisant (Di) à l'interface des deux phases de l'émulsion inverse interne (Ei) est en un matériau choisi parmi les polysaccharides (PSA) hydrosolubles ou hydrodispersables, exempts de groupes substituants polyorganosiloxanes lipophiles :

- dont le degré moyen de polymérisation (DP) est d'au moins 1,5 de préférence d'au moins 20, tout particulièrement d'au moins 100
- dont la viscosité Brookfield à 25°C en solution à 1% en masse dans l'eau est inférieure à 20 000 mPa.s., de préférence inférieure à 5000 mPa.s., tout particulièrement allant de 1 à 4500 mPa.s.,

par mise en présence de l'émulsion (E) avec le substrat (S) en contact avec le milieu aqueux (B), le volume dudit milieu aqueux (B) étant suffisant pour provoquer la déstabilisation et/ou la rupture de l'émulsion (E) par dilution de ladite émulsion (E) et/ou séchage subséquent à la dilution de ladite émulsion (E), et la mise à disposition et/ou libération de la matière active (A) contenue ou constituante de la phase hydrophobe (O), sur le substrat (S).

D'une manière préférentielle, l'émulsion (E) est une émulsion multiple (Em) comprenant au moins 70% en poids d'émulsion interne (Ei).

Les conditions de réalisation dudit procédé ont déjà été décrites ci-dessus.

35

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif.

Dans les exemples suivants sont mis en œuvre

- Comme phase hydrophobe (O) et matière active (A) l'huile silicone aminée RHODORSIL® EXTRASOFT commercialisée par Rhodia.
- Comme agent stabilisant (Di)

5 - Le guar dépolymérisé MEYPROGAT® 7 commercialisée par Rhodia, de masse moléculaire en poids de 47 000 environ, de degré de polymérisation d'environ 300, et présentant une viscosité Brookfield de 1-5 mPa.s à 1% dans l'eau à 25°C

10 - Un monoacétate de cellulose de degré de polymérisation d'environ 300, de degré de substitution de 0,67 et présentant une viscosité Brookfield de 1-5 mPa.s à 1% dans l'eau à 25°C

- Comme agent dispersant et/ou stabilisant (De), l'Arlatone® F 127G, de formule HO(CH₂CH₂O)_x(CH(CH₃)CH₂O)_y(CH₂CH₂O)_zH commercialisé par ICI -Uniquema

15

Exemple 1 : Emulsion multiple

Composition de l'émulsion inverse (Ei) :

- 50% en poids de phase aqueuse interne constituée de :

Eau	90 parties en poids
Meyprogat® 7	10 parties en poids
• 50% en poids de phase huile silicone aminée (O)	
Huile Rhodorsil® Extrasoft	100 parties en poids

Préparation de l'émulsion inverse (Ei) :

Préparation de la phase aqueuse interne

25 On introduit l'eau dans un réacteur de 1 l muni d'une agitation type pale cadre (diamètre 54 mm, vitesse 400 tours/minute). à température ambiante.
On introduit alors progressivement la poudre de Meyprogat® 7 sous agitation à température ambiante.
On agite durant deux heures à température ambiante de manière à disperser les particules de gel de Meyprogat® 7 d'une manière homogène. Eventuellement on procède à un cisaillement de la dispersion à l'aide d'un outil du type rotor-stator (Ultra-turrax type GT45).

30 Le pH de la solution/ dispersion aqueuse interne est de 5 à 7,5

Préparation de l'émulsion inverse

35 Dans un réacteur de 2 l muni d'une agitation type pale cadre (diamètre 90 mm, vitesse 400 tours/minute), on introduit l'huile Rhodorsil® Extrasoft.
On introduit alors, en 45 minutes, la phase aqueuse interne, à température ambiante.

On maintient l'agitation durant 15 minutes pour affiner l'émulsion.

On obtient une émulsion inverse (Ei) dont les gouttes de phase aqueuse dispersée (Wi) présentant une granulométrie de 1µm (observation faite en microscopie optique sur un échantillon sans et avec dilution préalable dans

5 l'huile Extrasoft).

Composition de l'émulsion multiple :

- 91% en poids d'émulsion inverse (Ei) ci-dessus
- 9% en poids de phase aqueuse externe (We), obtenue à partir de 9 parties en poids d'une solution aqueuse à 10% en poids d'Arlatone F 127G® ce qui correspond à
 - 10% d'Arlatone® F127G sec
 - 90% d'eau

Préparation de l'émulsion multiple :

Préparation de la phase aqueuse externe

15 Dans un bêcher de 0,5 l muni d'une agitation barreau magnétique, on introduit l'eau et progressivement la poudre d'Arlatone F 127G sous agitation à température ambiante.

On agite durant 15 minutes à température ambiante, de manière à obtenir une solution homogène (solution à 10% d'Arlatone F 127G).

20 Préparation de l'émulsion double

On ajoute, sans agitation et rapidement à température ambiante, la phase aqueuse externe préparée ci-dessus à l'émulsion inverse (Ei) obtenue ci-dessus contenue dans le réacteur de 2 l muni d'une agitation type pale cadre (diamètre 90 mm).

25 On agite ensuite l'ensemble (agitation type pale cadre - diamètre 90 mm, vitesse 200 tours/minute). On obtient rapidement une émulsion multiple ; cette émulsion est maintenue sous agitation pour affinage durant 10 minutes.

On obtient une émulsion multiple (Em) concentrée, qui se présente sous la forme d'une crème visqueuse non coulable ; la taille moyenne des gouttelettes (d50)

30 d'émulsion inverse interne est voisine de 10 µm, avec un indice de polydispersité faible.

Exemple , 2 : émulsion multiple

35 On prépare une émulsion multiple selon le mode opératoire de l'exemple 1, en remplaçant les 10 parties en poids de Meyprogat® 7 par 10 parties de monoacétate de cellulose.

Exemple 3 : dépôt en bain lessiviel de l'huile Rhodorsil® Extrasoft sur du coton

Test

5 Le test est réalisé dans un appareil de laboratoire Tergotomètre, bien connu des formulateurs de compositions détergentes. L'appareil simule les effets mécaniques et thermiques des machines à laver de type américain à pulsateur ; grâce à la présence de 6 pots de lavage, il permet de réaliser des séries d'essais simultanés avec une économie de temps appréciable.

10 *Préparation*

Les pots sont chauffés à 40°C.

500ml d'eau présentant une dureté de 30°HT (eau minérale Contrexéville® diluée) sont introduits dans chaque pot

15 5g d'une composition détergente en poudre pour le lavage du linge en machine sont introduits dans chaque pot (soit 10g/l)

le Tergotomètre est mis en marche (100 cycles/minute pendant 5 minutes) pour solubiliser la lessive.

Cycle de lavage

On introduit dans chaque pot une quantité d'émulsion double préparée à 20 l'exemple 1 ou à l'exemple 2 correspondant à 0,5g d'huile Rhodorsil® Extrasoft

On introduit dans chaque pot 3 éprouvettes de coton éponge Terry (10cmx10cm).

On lave à 100 cycles/minute pendant 20 minutes.

Cycle de rinçage

25 Les carrés de tissus sont ensuite rinçés 3 fois pendant 5 minutes (chaque fois) à l'eau froide.

Séchage

Les carrés de tissu sont sortis et laissées sécher à l'air.

Une estimation de performance de douceur est donnée par un jury 30 d'experts entraînés, dans un test en aveugle.

La performance obtenue est donnée dans le tableau qui suit (« Emulsion ») et comparée à celle obtenue avec :

- Un lavage en Tergotomètre sans addition de l'émulsion multiple de l'exemple 1 ou 2 (« Référence 1 »)

35 • Un lavage en Tergotomètre sans addition de l'émulsion multiple de l'exemple 1 ou 2, suivi d'un rinçage avec addition de 5g d'une formulation adoucissante du commerce au 3ème rinçage (« Référence 2 »).

Les résultats obtenus figurent au tableau suivant :

	Formulation		
	Référence 1	Référence 2	Emulsion de l'exemple 1
Douceur préférence	3%	42%	55%

	Formulation		
	Référence 1	Référence 2	Emulsion de l'exemple 2
Douceur préférence	4 %	39 %	57 %

REVENDICATIONS

1) Emulsion (E) comprenant une phase hydrophobe liquide ou fusible (O)
5 contenant et/ou constituée d'au moins une matière active hydrophobe (A),
ladite émulsion (E) se présentant :

- sous la forme d'une émulsion multiple (Em) comprenant :
 - une émulsion inverse interne (Ei) comprenant ladite phase hydrophobe liquide ou fusible (O) continue, une phase dispersée aqueuse (Wi) et, à l'interface des deux phases, au moins un agent stabilisant hydrosoluble ou hydrodispersable (Di)
 - une phase externe (We) aqueuse ou miscible à l'eau, dans laquelle est dispersée l'émulsion interne (Ei), à l'aide d'au moins un agent dispersant et/ou stabilisant (De)
- ou sous forme solide (Es), hydrodispersable en une émulsion multiple (Em) dans laquelle la phase externe (We) est aqueuse, comprenant
 - l'émulsion inverse (Ei) dispersée dans une matrice (M) solide hydrosoluble ou hydrodispersable
 - et l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) situé à l'interface de l'émulsion inverse (Ei) et de la matrice (M) et éventuellement dispersé dans la matrice (M)

10 ladite émulsion étant caractérisée en ce que l'agent stabilisant (Di) à l'interface des deux phases de l'émulsion inverse interne (Ei) est en un matériau choisi
15 parmi les polysaccharides (PSA) hydrosolubles ou hydrodispersables :

- dont le degré moyen de polymérisation (DP) est d'au moins 1,5 de préférence d'au moins 20, tout particulièrement d'au moins 100
- dont la viscosité Brookfield à 25°C en solution à 1% en masse dans l'eau est inférieure à 20 000 mPa.s., de préférence inférieure à 5000
20 mPa.s., tout particulièrement allant de 1 à 4500 mPa.s.,
25 lesdits polysaccharides (PSA) étant en outre exempts de groupes substituants polyorganosiloxanes lipophiles.

30 2) Emulsion selon la revendication 1), caractérisée en ce que la phase hydrophobe (O) est en au moins un matériau organique ou organosilicique ou en un mélange d'au moins un matériau organique et d'au moins un matériau organosilicique, liquide ou fusible insoluble dans une phase aqueuse.
35

3) Emulsion selon la revendication 1) ou 2), caractérisée en ce que la matière active (A) est en au moins un matériau organique ou organosilicique, en un mélange d'au moins un matériau organique et d'au moins un matériau organosilicique, liquide ou fusible insoluble dans une phase aqueuse, en au 5 moins un matériau inorganique solide ou liquide insoluble dans une phase aqueuse ou en un mélange d'au moins un desdits matériaux inorganiques et d'au moins un desdits matériaux organiques et/ou d'au moins un desdits matériaux organosiliciques.

10 4) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisée en ce que ladite phase hydrophobe (O) et/ou ladite matière active (A) est une huile, une cire ou une résine en un polyorganosiloxane linéaire, cyclique, ramifié ou réticulé.

15 5) Emulsion selon la revendication 4), caractérisée en ce que ledit polyorganosiloxane est un polyorganosiloxane non-ionique ou aminé.

6) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisée en ce que ladite phase hydrophobe (O) et/ou ladite matière active 20 (A) est en un matériau organique choisi parmi

- les mono-, di- ou triglycérides d'acide carboxyliques en C₁-C₃₀ ou leurs mélanges, notamment les huiles végétales
- les huiles techniques, notamment les huiles de lin cuites, soufflées ou standolisées

25 • les sucroesters, les sucroglycérides

- les alcoolesters en C₁-C₃₀ d'acides carboxyliques en C₁-C₃₀ ou dicarboxyliques en C₂-C₃₀,
- les éthylène ou propylène glycol monoesters ou diesters d'acides carboxyliques en C₁-C₃₀

30 • les propylèneglycols d'alkyléther en C₄-C₂₀

- les di C₈-C₃₀ alkyléthers
- les huiles minérales, notamment les huiles naphténiques, paraffiniques, les polybutènes
- les cires organiques comprenant des chaînes alkyles contenant de 4 à 35 atomes de carbone, notamment les cires animales, les cires végétales, les cires minérales, les cires hydrocarbonées comprenant de 4 à 35 atomes de carbone, les cires synthétiques.

7) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisée en ce que la matière active (A) est contenue dans la phase hydrophobe (O), et est en une ou des molécules parfumantes, un agent anti-UV organique ou organosilicique, un agent bactéricide hydrophobe, des 5 capsules solides en polyamide, des particules de silice ou autre oxyde ou composé inorganique.

8) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 7), caractérisée en ce que ledit polysaccharide (PSA) ou son squelette est un 10 homopolysaccharide ou un hétéropolysaccharide linéaire ou ramifié, non-ionique ou ionique, comprenant des unités glycosyles semblables ou différentes jointes par des liaisons $\beta(1-4)$, et éventuellement des liaisons autres, notamment $\beta(1-3)$ et/ou $\beta(1-6)$.

15 9) Emulsion selon la revendication 8), caractérisée en ce que les fonctions hydroxyles des unités glycosyles sont substituées et/ou modifiées par des groupes non-ioniques ou ioniques autres que des groupes polyorganosiloxanes lipophiles.

20 10) Emulsion selon la revendication 8) ou 9), caractérisée en ce que ledit polysaccharide (PSA) est choisi parmi :

- les galactomannanes, de préférence gomme guar, dépolymérisés, éventuellement modifiés ou substitués par des groupes non-ioniques, de préférence hydroxypropyle, anioniques, de préférence carboxyméthyle, cationiques, de préférence hydroxypropyltriméthylammonium chlorure ;
- les monoacétates de cellulose, présentant un degré de substitution de 0,3 à moins de 1,2, de préférence de 0,3 à 1,
- les celluloses hydroxypropylées présentant un taux de modification de l'ordre de 0,2 à 1,5
- 30 • les carboxyméthylcelluloses présentant un degré de substitution de 0,05 à 1,2 , de préférence de 0,05 à 1,
- les dextrines contenant éventuellement des groupes hydroxyéthyl, hydroxypropyl ou aminoalkyl quaternisés
- les xyloglycanes comme la gomme tamarind
- 35 • les arabinoxylanes
- les alkylpolyglycosides

11) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), caractérisée en ce que le rapport massique de la phase aqueuse dispersée (Wi) à la phase hydrophobe (O) va de 5/95 à 95/5, de préférence de 30/70 à 80/20.

5

12) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 11), caractérisée en ce que le rapport de la masse de stabilisant (Di) à la masse de phase hydrophobe (O) va de 0,1/100 à 500/100, de préférence de 0,5/100 à 100/100, tout particulièrement de 0,5/100 à 50/100.

10

13) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 12), caractérisée en ce que ledit agent dispersant et/ou stabilisant (De) est choisi parmi les agents tensioactifs hydrophiles et/ou les polymères hydrophiles et/ou les polymères amphiphiles hydrophiles.

15

14) Emulsion selon la revendication 13), caractérisée en ce que ledit agent dispersant et/ou stabilisant (De) est formé

- (a) d'au moins un agent tensioactif hydrophile non-ionique
- (b) d'au moins un agent tensioactif hydrophile anionique
- (c) d'au moins un agent tensioactif hydrophile cationique
- (d) d'au moins un polymère hydrophile non-ionique
- (e) d'au moins un polymère amphiphile hydrophile non-ionique
- (f) d'au moins un polymère hydrophile anionique
- (g) d'au moins un polymère amphiphile hydrophile anionique
- (h) d'au moins un polymère hydrophile cationique
- (i) d'au moins un polymère amphiphile hydrophile cationique
- (j) ou d'un mélange de deux au moins desdits agents tensioactifs et/ou polymères (a) à (d) ci-dessus compatibles.

20

25

30

35

15) Emulsion selon la revendication 13) ou 14), caractérisée en ce que la teneur totale en agents tensioactif(s) et/ou polymère(s) (De) présent(s) dans la phase externe (We) est comprise entre 0,01 et 50% en poids, de préférence entre 0,1 et 10%, plus particulièrement entre 0,5 et 5% en poids, par rapport à l'émulsion inverse (Ei).

16) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 13) à 15), caractérisée en ce que ledit polymère hydrophile (De) est en au moins un ou

comprend au moins un polysaccharide (PSA) hydrosoluble ou hydrodispersable (Di).

17) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 16),
5 caractérisée en ce que le rapport massique émulsion inverse interne (Ei)/phase externe (We) comprenant l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) va de 50/50 à 99/1, de préférence de 70/30 à 98/2, tout particulièrement de 70/30 à 80/20.

10 18) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 17), caractérisée en ce que le rapport masse, exprimée en sec, d'agent dispersant et/ou stabilisant (De) / masse de l'émulsion inverse interne (Ei), va de 0,01/100 à 50/100, de préférence de 0,1/100 à 10/100, tout particulièrement de 0,5/100 à 5/100.

15 19) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 18), caractérisée en ce que la concentration de la phase externe (We) en agent dispersant et/ou stabilisant (De) va de 1 à 50%.

20 20) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 19), caractérisée en ce que la phase externe (We) est une phase aqueuse.

25 21) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 19), caractérisée en ce que la phase externe (We) est une phase alcoolique ou hydroalcoolique, de préférence de l'isopropanol ou de l'éthanol.

30 35 22) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 20), caractérisée en ce que la matière active (A) contenue dans ou constituant la phase hydrophobe (O) est choisie parmi les agents de soin ou de détergence des articles en fibres textiles, et en ce que la phase externe (We) est une formulation détergente liquide aqueuse renfermant l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) formé d'un mélange d'au moins un agent tensioactif hydrophile non-ionique et d'au moins un agent tensioactif hydrophile anionique, éventuellement associé à au moins un polymère (amphiphile) hydrophile non ionique.

23) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 19) et 21), caractérisée en ce que la matière active (A) contenue dans ou constituant la

phase hydrophobe (O) est choisie parmi les agents de soin ou de détergence des articles en fibres textiles, et en ce que la phase externe (We) est une formulation détergente liquide non aqueuse miscible avec l'eau, renfermant l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) formé d'un mélange d'au moins un agent tensioactif hydrophile non-ionique et d'au moins un agent tensioactif hydrophile anionique, éventuellement associé à au moins un polymère (amphiphile) hydrophile non ionique.

24) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 20),
10 caractérisée en ce que la matière active (A) contenue dans ou constituant la phase hydrophobe (O) est choisie parmi les agents de soin des articles en fibres textiles, et en ce que la phase externe (We) est une formulation rinçante liquide aqueuse, renfermant l'agent dispersant et/ou stabilisant (De) formé d'au moins un agent tensioactif hydrophile cationique et/ou d'au moins un polymère (amphiphile) hydrophile cationique, éventuellement en mélange avec au moins un agent tensioactif hydrophile non ionique et/ou au moins un polymère (amphiphile) hydrophile non ionique.

25) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 20),
20 caractérisée en ce que la matière active (A) contenue dans ou constituant la phase hydrophobe (O) est choisie parmi les agents du domaine des peintures, et en ce que la phase externe (We) est une peinture aqueuse.

26) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 20),
25 caractérisée en ce que la matière active (A) contenue dans ou constituant la phase hydrophobe (O) est choisie parmi les agents du domaine cosmétique ou de soin corporel, et en ce que la phase externe (We) est une composition cosmétique aqueuse.

30 27) Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1) à 16), caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme (Es) et en ce que la matrice (M) solide est en matériaux choisi parmi

- les polyéthylène glycols ayant une masse moléculaire comprise entre 2 000 et 100 000 g/mole
- les copolymères d'acide ou anhydride carboxylique éthyléniquement insaturé et de monomère non-ionique éthyléniquement insaturé
- les polypeptides d'origine naturelle ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables

- les polyélectrolytes sous forme acide, appartenant à la famille des polyacides faibles, ayant une masse moléculaire inférieure à 20 000 g/mole, de préférence comprise entre 1 000 et 5 000 g/mole
- les polyvinylpyrrolidones ayant une masse moléculaire inférieure à 20 000 g/mole, de préférence comprise entre 1 000 et 10 000 g/mole
- les alcools polyvinylques ayant une masse moléculaire inférieure à 100 000 g/mole, et présentant de préférence un taux de désacétylation de 80 à 99% molaire, de préférence de 87 à 95% molaire
- les polymères ampholytes filmogènes hydrosolubles ou hydrodispersables
- les oses, osides ou polyholosides hydrosolubles ou hydrodispersables
- les acides aminés ou sels hydrosolubles ou hydrodispersables d'acides aminés
- l'acide citrique
- les acides gras
- l'urée
- les agents tensioactifs dont le diagramme de phases binaire eau-tensioactif, comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration d'eau moins 50% en poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique à des concentrations supérieures, stable au moins jusqu'à 60°C
- les sels hydrosolubles ou hydrodispersables de métaux alcalins, comme les silicates, carbonates, phosphates, sulfates, phosphonates, acétates, citrates, les sels d'acides gras saturés ou insaturés de métaux alcalins, les mélanges d'acétate de sodium et d'acide citrique
- ou leurs mélanges.

28) Utilisation de l'émulsion (E) faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 27), pour véhiculer, en milieu aqueux (B) en contact avec un substrat (S), la phase hydrophobe (O) contenant et/ou constituée d'eau moins une matière active hydrophobe (A), vers ledit substrat (S).

29) Utilisation selon la revendication 28), caractérisée en ce que ledit substrat (S) est en un matériau quelconque, notamment en un métal ou tout matériau naturel, artificiel ou synthétique, ou en un mélange de ces matériaux.

30) Utilisation selon la revendication 28) ou 29), dans les peintures pour véhiculer un agent hydrophobant sur une surface en un matériau de

construction, plâtre, ciment, ou bois, avec libération de l'agent hydrophobant par dépôt et séchage de la peinture sur la surface.

31) Utilisation selon la revendication 28) ou 29), dans les compositions
5 cosmétiques pour véhiculer une matière active hydrophobe cosmétique ou de de soin corporel ou capillaire, avec libération de l'agent hydrophobe par dépôt ou application et séchage sur la peau ou les cheveux.

32) Utilisation selon la revendication 28) ou 29) dans les formulations
10 pour le traitement des métaux.

33) Utilisation selon la revendication 28) ou 29), pour la préparation ou le post-traitement d'une surface en un matériau tissé ou non-tissé d'origine 15 cellulosique et/ou synthétique, pour l'hygiène corporelle ou le nettoyage de la maison, destinée à être mise en contact avec la peau.

34) Utilisation selon la revendication 28) ou 29), pour la préparation ou le post-traitement de cartons ou emballages en carton

20 35) Utilisation selon la revendication 28) ou 29), pour véhiculer, en milieu aqueux (B) mis en contact avec un substrat (S), la phase hydrophobe (O) contenant et/ou constituée d'au moins une matière active hydrophobe (A), vers ledit substrat (S), le volume dudit milieu aqueux étant suffisant pour provoquer la déstabilisation et/ou la rupture de l'émulsion (E) par dilution de ladite 25 émulsion (E) et/ou séchage subséquent à la dilution de ladite émulsion (E), et la mise à disposition et/ou libération de la matière active (A) contenue ou constituante de la phase hydrophobe (O), sur le substrat (S).

36) Utilisation selon la revendication 35), caractérisée en ce que 30 l'émulsion multiple (Em) comprend au moins 70% en poids d'émulsion interne (Ei).

37) Utilisation selon la revendication 35) ou 36), caractérisée en ce que 35 les quantités relatives d'émulsion (Em) et de milieu aqueux (B) sont équivalentes à une dilution de 2 à 100 fois le volume de ladite émulsion (Em).

38) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 35) à 37), pour véhiculer et déposer une matière active hydrophobe sur une surface en hydroxyapatite, une surface kératinique ou une surface textile.

5 39) Utilisation selon la revendication 38), dans une formulation pour l'hygiène dentaire ou buccale, destinée à être rincée ou diluée.

10 40) Utilisation selon la revendication 38), dans une formulation cosmétique pour le soin des cheveux et/ou de la peau, destinée à être rincée ou diluée.

15 41) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 35) à 38), caractérisée en ce que la phase hydrophobe (O) et/ou la matière active (A) est choisie parmi les agents de soin ou de détergence des articles en fibres textiles.

20 42) Utilisation de l'émulsion (E) selon la revendication 38) ou 41), comme additif dans une composition détergente pour le lavage ou le rinçage des articles en fibres textiles, ou comme composition détergente ou rinçante pour le lavage ou le rinçage des articles en fibres textiles, dans le but de véhiculer un agent de soin hydrophobe et/ou toute matière active hydrophobe autre utile, et de favoriser le dépôt de celui-ci et/ou de celle-ci sur un article en fibres textiles, en coton notamment, lors de l'opération de rinçage et/ou lors de l'opération de séchage subséquente(s) à l'opération de lavage principal 25 lorsqu'il s'agit d'une composition détergente pour le lavage, ou lors de l'opération subséquente de séchage lorsqu'il s'agit d'une composition de rinçage.

30 43) Procédé pour véhiculer, vers un substrat (S) en contact avec un milieu aqueux (B), au moins une matière active (A) contenue dans ou constituante d'une phase hydrophobe (O) liquide ou fusible de l'émulsion (E) faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 27), par mise en présence de ladite émulsion (E) avec le substrat (S) en contact avec le milieu aqueux (B).

35 44) Procédé selon la revendication 43), caractérisé en ce que le volume dudit milieu aqueux (B) est suffisant pour provoquer la déstabilisation et/ou la rupture de l'émulsion (E) par dilution de ladite émulsion (E) et/ou séchage

subséquent à la dilution de ladite émulsion (E), et la mise à disposition et/ou libération de la matière active (A) contenue ou constituante de la phase hydrophobe (O), sur le substrat (S).

5 45) Procédé selon la revendication 44), caractérisé en ce que l'émulsion (E) est une émulsion multiple (Em) comprenant au moins 70% en poids d'émulsion interne (Ei).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/002762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7	B01F17/00	A61K7/00	A61K9/113
-------	-----------	----------	-----------

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B A61K B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/32560 A (RHODIA CHEMIE) 25 April 2002 (2002-04-25) the whole document	1-45
A	US 2003/171479 A1 (P. LENNON) 11 September 2003 (2003-09-11) the whole document	1-45
Y	WO 00/33806 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC; DEDEREN, CHRISTIAN, JOSEPH; WETZEL,) 15 June 2000 (2000-06-15) claims	1-45
Y	US 2003/119708 A1 (HUNTER ROBERT ALAN ET AL) 26 June 2003 (2003-06-26) the whole document	1-45

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

7 March 2005

Date of mailing of the International search report

17/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fourgeaud, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/002762

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0232560	A	25-04-2002	FR	2815637 A1		26-04-2002
			AU	1242402 A		29-04-2002
			CN	1476349 A		18-02-2004
			EP	1331985 A2		06-08-2003
			WO	0232560 A2		25-04-2002
			JP	2004511630 T		15-04-2004
			US	2004054076 A1		18-03-2004
US 2003171479	A1	11-09-2003	FR	2834450 A1		11-07-2003
			FR	2834451 A1		11-07-2003
			FR	2834461 A1		11-07-2003
			FR	2834449 A1		11-07-2003
			EP	1325729 A2		09-07-2003
			JP	2003277222 A		02-10-2003
WO 0033806	A	15-06-2000	AT	277593 T		15-10-2004
			AU	767966 B2		27-11-2003
			AU	1288600 A		26-06-2000
			BR	9915963 A		21-08-2001
			CA	2353625 A1		15-06-2000
			CN	1333676 A		30-01-2002
			DE	69920745 D1		04-11-2004
			EP	1137396 A1		04-10-2001
			WO	0033806 A1		15-06-2000
			JP	2002531484 T		24-09-2002
			PL	348047 A1		06-05-2002
			US	2002065328 A1		30-05-2002
US 2003119708	A1	26-06-2003	AU	2002333460 B2		21-10-2004
			BR	0210309 A		13-07-2004
			BR	0210991 A		08-06-2004
			CA	2446376 A1		13-03-2003
			CA	2450912 A1		13-03-2003
			WO	03020770 A1		13-03-2003
			WO	03020819 A1		13-03-2003
			EP	1425307 A1		09-06-2004
			EP	1432759 A1		30-06-2004
			US	2003162688 A1		28-08-2003

BEST AVAILABLE COPY

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002762

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 7 B01F17/00 A61K7/00 A61K9/113

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 CIB 7 C01B A61K B01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 02/32560 A (RHODIA CHEMIE) 25 avril 2002 (2002-04-25) Le document en entier	1-45
A	US 2003/171479 A1 (P. LENNON) 11 septembre 2003 (2003-09-11) Le document en entier	1-45
Y	WO 00/33806 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC; DEDEREN, CHRISTIAN, JOSEPH; WETZEL,) 15 juin 2000 (2000-06-15) revendications	1-45
Y	US 2003/119708 A1 (HUNTER ROBERT ALAN ET AL) 26 juin 2003 (2003-06-26) Le document en entier	1-45

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 mars 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/03/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fourgeaud, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements rela

membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002762

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 0232560	A	25-04-2002	FR	2815637 A1		26-04-2002
			AU	1242402 A		29-04-2002
			CN	1476349 A		18-02-2004
			EP	1331985 A2		06-08-2003
			WO	0232560 A2		25-04-2002
			JP	2004511630 T		15-04-2004
			US	2004054076 A1		18-03-2004
US 2003171479	A1	11-09-2003	FR	2834450 A1		11-07-2003
			FR	2834451 A1		11-07-2003
			FR	2834461 A1		11-07-2003
			FR	2834449 A1		11-07-2003
			EP	1325729 A2		09-07-2003
			JP	2003277222 A		02-10-2003
WO 0033806	A	15-06-2000	AT	277593 T		15-10-2004
			AU	767966 B2		27-11-2003
			AU	1288600 A		26-06-2000
			BR	9915963 A		21-08-2001
			CA	2353625 A1		15-06-2000
			CN	1333676 A		30-01-2002
			DE	69920745 D1		04-11-2004
			EP	1137396 A1		04-10-2001
			WO	0033806 A1		15-06-2000
			JP	2002531484 T		24-09-2002
			PL	348047 A1		06-05-2002
			US	2002065328 A1		30-05-2002
US 2003119708	A1	26-06-2003	AU	2002333460 B2		21-10-2004
			BR	0210309 A		13-07-2004
			BR	0210991 A		08-06-2004
			CA	2446376 A1		13-03-2003
			CA	2450912 A1		13-03-2003
			WO	03020770 A1		13-03-2003
			WO	03020819 A1		13-03-2003
			EP	1425307 A1		09-06-2004
			EP	1432759 A1		30-06-2004
			US	2003162688 A1		28-08-2003

BEST AVAILABLE COPY